

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS:

CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DEL SISTEMA Poli-(ácido acrílico)
DOPADO CON Nd^{3+} PARA AMPLIFICACIÓN ÓPTICA DE BANDA ANCHA

Para obtener el título de

FÍSICA

Presenta

MÁRIA DE LOS ÁNGELES CARRIOLA SIERRA

Tutora

Dra. ALICIA LUCRECIA LIRA CAMPOS

Tutor Adjunto

Dr. JORGE OROZCO VELAZCO

TOLUCA, MÉX. 9 DE DICIEMBRE 2019

Índice

<i>Introducción general</i>	5
Capítulo 1. Características de los iones de TR^{3+}	7
Introducción	7
1.1. Antecedentes	7
1.2. Configuración electrónica	9
1.3. Características y propiedades	12
1.4. Aplicaciones	14
Bibliografía	15
Capítulo 2. Sólidos cristalinos y amorfos	17
Introducción	17
2.1. Estructura cristalina	17
2.2. Estructura amorfa	20
2.3. Características de los polímeros	22
2.4. Sistema PAA: Nd^{3+}	26
Bibliografía	27
Capítulo 3. Teoría y metodología Judd - Ofelt	29
Introducción	29
3.1. Reseña histórica	29
3.2. Teoría Judd - Ofelt	32
3.2.1. Hamiltoniano del ión libre	33
3.2.2. Aproximación de campo central	33
3.2.3. Interacción electrón-electrón ($e-e$)	35
3.2.4. Acoplamiento espín-órbita (SO)	35
3.2.5. Esquemas de acoplamiento (SO)	37
3.3. Campo ligando (CL)	39
3.4. Metodología Judd - Ofelt	42

3.4.1. Parámetros espectroscópicos de absorción	42
3.4.2. Parámetros espectroscópicos de emisión	45
Bibliografía	47
Capítulo 4. <i>Luminiscencia de los iones de TR³⁺</i>	51
Introducción	51
4.1. Luminiscencia	52
4.2. Procesos radiativos y no radiativos	54
4.3. Corrimiento Stokes y anti-Stokes	57
Bibliografía	59
Capítulo 5. <i>Espectroscopía óptica e instrumentación</i>	61
Introducción	61
5.1. Técnicas de espectroscopía óptica	61
5.2. Espectroscopía de absorción	62
5.2.1. Espectrofotómetro	63
5.2.2. Espectro de absorción	64
5.3. Espectroscopía de emisión y excitación	66
5.3.1. Espectrofluorímetro	66
5.3.2. Espectros de excitación y emisión	67
5.3.3. Espectroscopía láser	69
Bibliografía	71
Capítulo 6. <i>Resultados y Análisis</i>	73
Introducción	73
6.1. Hipótesis	74
6.2. Desarrollo experimental	74
6.3. Absorción	75
6.4. Fluorescencia	79
6.5. Análisis de resultados	88
6.6. Conclusiones	92
6.7. Perspectivas	92
Bibliografía	93

<i>Anexo I Coeficientes de Einstein</i>	95
<i>Anexo II Instrumentación fotoluminiscente</i>	103
<i>Anexo III Ajuste Judd - Ofelt</i>	111

Introducción General

El impacto en la tecnología fotónica de nuestros días que los iones de Tierras Raras triplemente ionizados, TR^{3+} , han tenido debido a la generación de eficiente emisión estimulada, se traduce en la producción de fibra óptica, diodos y sensores láser, láseres de estado sólido, amplificadores ópticos, entre otros dispositivos optoelectrónicos, útiles en telecomunicación, imagenología e iluminación de alta brillantez. Como se sabe, las características espectroscópicas que exhiben los iones de TR^{3+} se encuentran en función de las propiedades estructurales de la matriz que los aloja. Se ha encontrado que los materiales amorfos como los vidrios, tienen la capacidad de modular la respuesta radiativa de estos iones ópticamente activos ante su interacción con radiación de bombeo, a diferencia de los materiales cristalinos que restringen en especial el ancho de banda y la eficiencia de absorción debido al dominio de un sitio mayoritario. En este sentido, los polímeros son candidatos prometedores para amplificación de banda ancha debido a su estructura de cadenas moleculares y amplio espectro de transparencia. Por otra parte, los materiales poliméricos presentan facilidad de procesamiento a bajo costo y alta compatibilidad con diversas unidades moleculares. En la presente tesis la caracterización espectroscópica de los iones de Nd^{3+} inmersos en el sistema poli-(ácido acrílico) (PAA: Nd^{3+}) mediante un análisis comparativo de los principales parámetros espectroscópicos de absorción y emisión obtenidos con espectroscopía luminiscente y los tres parámetros de intensidad Judd - Ofelt, Ω_t ($t = 2, 4$ y 6): fuerzas del oscilador dipolar eléctrico y magnético, factor de calidad espectroscópico, distribución de fluorescencia, vida media radiativa y, en especial, la vida media experimental, la eficiencia cuántica y el ancho de banda efectivo de la transición con probabilidad de amplificación óptica de banda ancha y acción láser, respecto a otros materiales amorfos dopados con iones de Nd^{3+} .

El **Capítulo 1** muestra de manera resumida, las características y propiedades relevantes de los iones de TR^{3+} atribuidas a su muy particular configuración electrónica $4f$ blindada por capas llenas más externas, así como algunas de sus principales aplicaciones en fotónica.

El **Capítulo 2** describe la estructura molecular de los compuestos anfitriones sólidos que son los que finalmente definen el comportamiento radiativo de los iones de TR^{3+} especificando las principales diferencias entre la estructura cristalina y la amorfa. En particular, se mencionan las características físicas y químicas del anfitrión polimérico.

El **Capítulo 3** presenta una descripción cualitativa de la teoría JO basada en un Hamiltoniano que integra las complejas interacciones de los iones de TR^{3+} con el entorno químico para habilitar las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$. También se presenta la metodología JO requerida para la caracterización espectroscópica del material en estudio PAA: Nd^{3+} .

El **Capítulo 4** presenta los mecanismos de absorción y emisión de fotones ante radiación de bombeo, la generación de fonones, y la naturaleza radiativa y no-radiativa de las transiciones electrónicas y vibracionales, respectivamente. También se explica brevemente el corrimiento Stokes o corrimiento hacia el rojo, y el corrimiento anti-Stokes o corrimiento hacia el ultravioleta.

El **Capítulo 5** está dedicado a la descripción de la instrumentación y técnicas de espectroscopía luminiscente utilizadas para el registro de los espectros de absorción, excitación y emisión de materiales dopados con iones de TR^{3+} usadas en el presente trabajo para la caracterización espectroscópica de los iones de Nd^{3+} inmersos en el polímero PAA.

Para finalizar, el **Capítulo 6** presenta el desarrollo experimental, resultados, y el análisis de los principales parámetros espectroscópicos de absorción y emisión para la caracterización espectroscópica del material PAA: Nd^{3+} . Se presentan también, las conclusiones del trabajo de investigación propuesto y las perspectivas de trabajo sobre el mejoramiento de la respuesta radiativa de los iones de Nd^{3+} con propuestas para modificaciones en la composición y procesamiento del material polimérico PAA.

La bibliografía de soporte se encuentran al final de cada capítulo.

Capítulo 1

Características de los iones de TR^{3+}

Introducción

En el presente capítulo se hace referencia a las principales características y propiedades físicas y químicas de los iones TR^{3+} responsables de exhibir fenómenos ópticos de aplicación en tecnología fotónica. Las propiedades ópticas de los iones de TR^{3+} son derivadas de su muy singular configuración electrónica $4f$, orbital que aparece blindado por capas llenas más externas. Adicionalmente, se presentan antecedentes sobre el descubrimiento de los elementos de Tierras Raras, TR , y algunas de las aplicaciones más demandantes.

1.1 Antecedentes

La historia de los elementos de TR comienza en Suecia 1751 cuando el químico y experto en minería Axel Fredrik Cronstedt [1] descubrió en la región de Vastmanland, un mineral rojizo el cual fue nombrado cerite ($Ce_3CaSi_3O_{13}H_3$). Tiempo después en 1787, Carl Axel Arrhenius [1] encontró una roca negra cerca de la ciudad de Ytterby en Suecia a la que llamó ytterbite, misma que fue analizada por el químico Johan Gadolin [1,2] por lo que más tarde este mineral fue renombrando como gadolinita ($FeBe_2Y_2Si_2O_{10}$) en su honor.

Se llevó aproximadamente un siglo (1700-1800) poder separar e identificar los elementos puros constituyentes de estos nuevos minerales descubiertos por Cronstedt y Gadolin, cerite y gadolinita, debido a que las técnicas químicas de aquéllos tiempos estaban poco desarrolladas. Un estudio extensivo posterior dio como resultado la presencia de los siguientes elementos en forma de óxidos

[1]: lantano (*La*), cerio (*Ce*), praseodimio (*Pr*), neodimio (*Nd*), samario (*Sm*) y europio (*Eu*) en el mineral cerite; y erbio (*Er*), terbio (*Tb*), iterbio (*Yb*), gadolinio (*Gd*), holmio (*Ho*), tulio (*Tm*), disprosio (*Dy*) y lutecio (*Lu*¹) [3], en el mineral gadolinita. Estos nuevos elementos fueron llamados Lantánidos debido a las similitudes de sus propiedades químicas con aquéllas del *La*. Sin embargo, como el *La* no presenta electrones *4f*, al resto de los elementos descubiertos se les denominó posteriormente, elementos de Tierras Raras. La estrecha afinidad química observada entre los elementos de *TR* es causada por el llenado progresivo de la capa *4f* desde el *Ce* hasta el *Yb*. El adjetivo “raras” se imprimió asumiendo inicialmente que estos nuevos elementos presentaban una escasa aparición en la naturaleza, sin embargo, hoy en día se sabe que la cantidad de elementos de *TR* no es tan pobre como se suponía. La configuración electrónica de los elementos de *TR*, sus estados de oxidación y espín son mostrados en la **Tabla 1**.

En 1869 el químico ruso Dimitri Mendeleev [1] presentó su Tabla Periódica donde organizó los elementos químicos atendiendo al orden de su peso atómico. Este tipo de ordenamiento planteó un problema en la colocación de la serie de los Lantánidos ya que, debido a la semejanza de sus propiedades físicas, químicas y a sus pesos atómicos intermedios entre el *La* y el *Lu*, deberían ocupar el mismo lugar del *La*. Esta dificultad se resolvió en 1913 cuando el físico inglés Henry Moseley [1,2] propuso que la disposición de los elementos químicos dependiera del orden de la carga nuclear denominada número atómico (*Z*), generando de esta manera la separación de los Lantánidos del cuerpo principal de la Tabla Periódica y ubicándolos por separado en la parte inferior. Utilizando los datos obtenidos de los espectros de rayos X, Moseley asignó números atómicos desde el 57 para el *La*, hasta el 71 para el *Lu*, prediciendo que existía espacio para 13 nuevos elementos los cuales forman la serie de los Lantánidos: *Ce*, *Pr*, *Nd*, *Pm*, *Sm*, *Eu*, *Gd*, *Tb*, *Dy*, *Ho*, *Er*, *Tm* y *Yb*. Los elementos de *TR* se caracterizan por su muy particular configuración electrónica ya que los orbitales *4f* con capacidad de albergar a 14 electrones, se comienzan a ocupar una vez que las capas más externas *5p*⁶ y *6s*² han sido completadas [4].

Las *TR* se encuentran naturalmente en un número relativamente pequeño de minerales a excepción del elemento Prometio (*Pm* con *Z* = 61) el cual es producido de manera artificial. La abundancia de *TR* varía de un mineral a otro [2]. Los minerales que contienen la mayor cantidad de *TR* son: bastnasita (*CeFCO*₄), monacita (*CePO*₄) y xenotima (*YPO*₄) [2,5]. Los primeros depósitos de *TR* se descubrieron en Suecia como ya se ha mencionado, sin embargo, posteriormente

¹Se hace la observación de que el *Lu* es ópticamente inerte ya que contiene 14 electrones en la capa *4f*.

han sido localizados otros yacimientos en diferentes lugares tales como la India, Brasil, Sudáfrica, E.U.A., entre otros [1]. En la actualidad, la mina Bayan Obo en China es el depósito líder a nivel mundial para la extracción de elementos de TR . Desafortunadamente, el costo de separación es muy elevado y la ausencia de un control adecuado en el proceso de extracción tiene graves consecuencias ambientales [1,5].

1.2 Configuración electrónica

El Principio de Aufbau [6] permite asignar el orden de ocupación electrónica de los orbitales atómicos. Los lantánidos presentan la configuración electrónica $[Xe]4f^N6s^2$ con $N = 3, \dots, 7$ y $9, \dots, 14$, con excepción del La , Ce , Gd y Lu , elementos que presentan la configuración $[Xe]4f^N5d^16s^2$ con $N = 0, 1, 7$ y 14 , ver **Tabla 1**. En tanto que el estado basal y el orden de los estados excitados de un átomo se establece por las Reglas de Hund [6] atendiendo al criterio de máxima multiplicidad de espín electrónico con mayor estabilidad.

Para obtener iones de TR a partir de su presentación como óxido, TR_2O_3 , los químicos utilizan los procesos de reducción (de TR^{3+} a TR^{2+}) y de oxidación (de TR^{3+} a TR^{4+}) selectivos [2], o más comúnmente, por ionización. De entre todos los posibles estados de oxidación, el estado triplemente ionizado de las TR , TR^{3+} , es el estado de más alta estabilidad química [2] con configuración electrónica $[Xe]4f^N$, con $N = 1, \dots, 14$, ver **Tabla 1**, configuración en la que los orbitales $4f$ se van ocupando hasta completarse. Los iones de TR^{3+} son de especial interés debido principalmente a sus atractivas propiedades ópticas las cuales han impulsado la tecnología fotónica desde mediados del siglo pasado. En adición, los iones de TR^{3+} exhiben propiedades magnéticas útiles en espintrónica [7], campo de actual exploración en investigación.

En sistemas multielectrónicos como el sistema $4f$, los electrones coexisten en espacios de máximo confinamiento por lo que se presenten fuertes interacciones de repulsión promoviéndose también el acoplamiento de sus momentos angulares de espín y orbital. El Hamiltoniano que describe muy adecuadamente la interacción entre ambos momentos se encuentra dentro del denominado esquema de Acoplamiento Intermedio de Russell-Saunders (RS), se recomienda consultar la sección 3.2.5 para una mayor comprensión. En esta aproximación, los momentos angulares orbitales de los electrones $4f$ se suman para obtener el momento angular orbital total, L [4] y, de forma análoga, el

momento angular de espín individuales se acoplan entre sí para proporcionar el número cuántico total del espín, S . De esta manera, el momento angular total, J , se obtiene sumando vectorialmente los momentos angulares totales de espín y orbital, $J = L + S$. La nomenclatura que identifica a los estados RS en la aproximación de acoplamiento intermedio de los iones de TR^{3+} es el término $^{2S+1}L_J$, donde el $2S+1$ es la multiplicidad y define el número de proyecciones posibles de J respecto al eje z , es decir, el número de niveles Stark que pueden ser observados [8].

Tabla 1. Número atómico (Z), símbolo químico, elemento, configuración electrónica atómica (C.E.A.), ionización 1+, 2+ y 3+, término RS para el estado basal ($^{2S+1}L_J$), radio iónico (Å) y el estado de espín de la Serie Lantánida [9].

Z	Símbolo	Elemento	C.E.A.	1+	2+	3+	$^{2S+1}L_J$	Radio iónico	spin
57	<i>La</i>	Lantano	$4f^05d^16s^2$	$4f^05d^16s^1$	$4f^05d^1$	$4f^0$	1S_0	1.15	entero
58	<i>Ce</i>	Cerio	$4f^15d^16s^2$	$4f^15d^16s^1$	$4f^15d^1$	$4f^1$	$^2F_{5/2}$	1.02	semientero
59	<i>Pr</i>	Praseodimio	$4f^36s^2$	$4f^36s^1$	$4f^3$	$4f^2$	3H_4	1.00	entero
60	<i>Nd</i>	Neodimio	$4f^46s^2$	$4f^46s^1$	$4f^4$	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	0.99	semientero
61	<i>Pm</i>	Prometio	$4f^56s^2$	$4f^56s^1$	$4f^5$	$4f^4$	5I_4	0.98	entero
62	<i>Sm</i>	Samario	$4f^66s^2$	$4f^66s^1$	$4f^6$	$4f^5$	$^6H_{5/2}$	0.97	semientero
63	<i>Eu</i>	Europio	$4f^76s^2$	$4f^76s^1$	$4f^7$	$4f^6$	7F_0	0.97	entero
64	<i>Gd</i>	Gadolinio	$4f^75d^16s^2$	$4f^75d^16s^1$	$4f^75d^1$	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	0.97	semientero
65	<i>Tb</i>	Terbio	$4f^96s^2$	$4f^96s^1$	$4f^9$	$4f^8$	7F_6	1.00	entero
66	<i>Dy</i>	Disproso	$4f^{10}6s^2$	$4f^{10}6s^1$	$4f^{10}$	$4f^9$	$^6H_{15/2}$	0.99	semientero
67	<i>Ho</i>	Holmio	$4f^{11}6s^2$	$4f^{11}6s^1$	$4f^{11}$	$4f^{10}$	5I_8	0.97	entero
68	<i>Er</i>	Erbio	$4f^{12}6s^2$	$4f^{12}6s^1$	$4f^{12}$	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	0.96	semientero
69	<i>Tm</i>	Tulio	$4f^{13}6s^2$	$4f^{13}6s^1$	$4f^{13}$	$4f^{12}$	3H_6	0.95	entero
70	<i>Yb</i>	Iterbio	$4f^{14}6s^2$	$4f^{14}6s^1$	$4f^{14}$	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	0.94	semientero
71	<i>Lu</i>	Lutecio	$4f^{14}5d^16s^2$	$4f^{14}5d^16s^1$	$4f^{14}5d^1$	$4f^{14}$	1S_0	0.93	entero

1.3 Características y propiedades

Por medio del radio atómico, que es la distancia promedio existente entre el núcleo y la capa de valencia, es posible determinar el tamaño de un átomo en unidades de angströms (\AA). En la Tabla Periódica Cuántica se muestran los radios atómicos de cada elemento [6]. En ella se puede observar que, de arriba hacia abajo los átomos tienden a ser más grandes, ya que sus electrones de valencia ocupan sistemáticamente niveles de energía más altos. De izquierda a derecha, los átomos tienden a ser más pequeños por interacciones de atracción coulombiana de los electrones con el núcleo. De tal manera que conforme aumenta el número atómico Z , se generan fuertes interacciones de repulsión entre los electrones confinados que permiten inferir un incremento del tamaño atómico. No obstante, la fuerza nuclear atractiva tiende a ser más intensa que las repulsiones interelectrónicas produciéndose en realidad, un acercamiento de los electrones hacia el núcleo, resultando finalmente en una disminución gradual en el radio de los átomos, fenómeno conocido como contracción de radios atómicos.

Este efecto es pronunciado en las TR debido a su naturaleza multielectrónica y aún más pronunciado en los iones de TR^{3+} debido a una mayor descompensación electrónica que resulta en una disminución del radio iónico hasta de 20 % respecto a su radio atómico. Esta significativa disminución de tamaño que exhibe la Serie Lantánida se conoce como Contracción Lantánida, ver radios iónicos de la Serie Lantánida en **Tabla 1**.

Otra de las singulares características de los iones de TR^{3+} es el blindaje que experimenta la capa $4f$ por las capas más externas ocupadas $5s^2$ y $5p^6$ de acuerdo al Principio de Aufbau, razón por la que los electrones $4f$ se les denomina electrones internos, lo que significa que se encuentran más cerca del núcleo que los pertenecientes a las capas más externas de mayor energía, las cuales presentan un aumento en la extensión espacial por estar menos expuestas a la carga nuclear efectiva. El blindaje que experimentan los electrones $4f$ debido a la ocupación de orbitales de mayor energía se denomina efecto “pantalla”.

La **Figura 1** muestra la distribución de densidad radial de carga P_{nl}^2 , con $n =$ número de capa y $l =$ tipo de orbital, que denota la probabilidad de encontrar electrones en función de la distancia $r(a_0)$, donde a_0 es el radio de Bohr, desde el núcleo del ión Pr^{3+} de configuración electrónica $[Xe]4f^2$. Se observa que los electrones de valencia $4f^2$ del Pr^{3+} tienen una mayor penetración ya

que se encuentran a una menor distancia del núcleo en comparación con los orbitales $5s^2$ y $5p^6$ situación que verifica el “apantallamiento” que experimentan los electrones $4f$ por los electrones de estas dos últimas capas. Cabe hacer notar que en el Pr^{3+} , la capa $6s$ no contiene electrones a causa de la triple ionización, por tanto, no se observa su distribución de densidad radial de carga en la **Figura 1**.

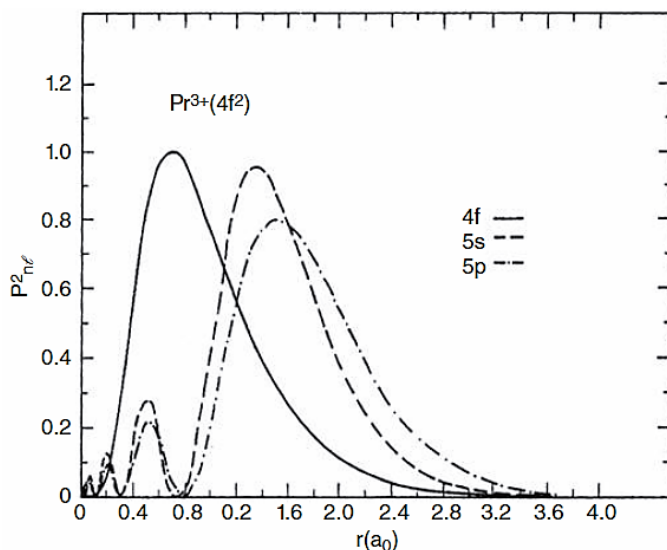


Figura 1. Distribución de densidad radial de carga de los orbitales $4f$, $5s$ y $5p$ del ión Pr^{3+} [4].

La observación de bandas angostas y poco intensas en espectros de absorción y emisión que despliegan los iones de TR^{3+} es consecuencia de este efecto “pantalla” que les confiere un perfil de banda semejante al de un ión libre. Estas bandas luminiscentes son generadas por transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ y se encuentran situadas principalmente en la región visible del espectro electromagnético. Las bandas de absorción más anchas e intensas suelen desplegarse en la región ultravioleta y corresponden a absorciones de la matriz (borde de absorción) que enmascaran a otras transiciones $4f - 4f$ o a transiciones interconfiguracionales $4f - 5d$ [10].

De manera resumida se listan algunas propiedades físicas y químicas de interés de los iones TR^{3+} :

- El estado de oxidación más estable es el $3+$ [2].
- Similitud de propiedades físicas y químicas a lo largo de la serie [2].
- Números de coordinación superiores a 6, usualmente de 8 y 9 [2].

- Una tendencia a disminuir el número de coordinación a través de la serie a medida que disminuye el radio iónico [2].
- Una preferencia por electronegatividad para enlazarse con átomos dadores tales como Oxígeno (O) y Flúor (F) [2].
- Intensa respuesta radiativa no lineal ante interacción con radiación externa.
- El perfil afilado de las bandas luminiscentes de los iones de TR^{3+} son adecuados para la producción de emisión estimulada por transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ [11].

1.4 Aplicaciones

Los iones de TR^{3+} han impactado desde hace más de 4 décadas en el desarrollo de investigación y tecnología, debido a sus propiedades ópticas, impulsando la fabricación diversos dispositivos optoelectrónicos [12] como: diodos láser [13], fibra óptica [14,15], sistemas de detección óptica [16], entre otros. En particular, la intensificación de la respuesta radiativa no lineal² de los iones de TR^{3+} en medios amorfos, permitió la telecomunicación eficiente de alta densidad [17], el cómputo ultra rápido [18], y el advenimiento de la espectroscopía de femto y attosegundos [19]. En lo que respecta al ejercicio de la medicina, los iones de TR^{3+} han permitido una mayor precisión en diagnósticos gracias a la alta definición de imágenes lograda en las pantallas de los equipos de imagenología clínica fabricadas con nanopartículas de iones de TR^{3+} [20]. Actualmente, el desarrollo de nuevos fármacos para estudios de química bio-inorgánica, han sido basados en iones de TR^{3+} ya que se ha encontrado que también muestran propiedades antitumorales y antimicrobianas que los convierte en precursores potenciales para aplicación en enfermedades tropicales tales como leishmaniasis, malaria y tripanosomiasis [21].

²Lo óptica no lineal (ONL) aborda el análisis de la interacción de campos de radiación electromagnética muy intensos capaces de generar fuertes polarizaciones en el medio material. Ejemplo, la luz láser.

Bibliografía

- [1] Halka, M. y Nordstrom, B. (2010) Periodic Table of the Elements: Lanthanides and Actinides. Facts on File. USA.
- [2] Cotton, S. (1991) Lanthanides and Actinides. 1ª edición, Macmillan Physical Science Series. Macmillan Education Ltd. Londres, UK.
- [3] Shyama P. (1983) Systematics and the Properties of the Lanthanides. 1ª edición, D. Reidel Publishing Company. Alemania.
- [4] Bettencourt-Dias, A. (2014) Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials. 1ª edición, Wiley. USA.
- [5] Martínez, J.I. y del Valle, A.V. Las tierras raras: un sector estratégico para el desarrollo tecnológico de China, Serie cuadernos de trabajo del Cechimex 2014, No. 6 (2014) 1 - 16.
- [6] Brown, T.L., LeMay, E.H., Bursten, B.E. y Murphy, C.J. (2009) Química la Ciencia Central. 11ª edición, Pearson. México.
- [7] Coronado, E., Química y Nanociencia Molecular, An. Quím., 107 (1) (2011) 21 - 27.
- [8] Peacock, R.D., The intensities of lanthanide $f - f$ transitions, Springer, (1974) 83 - 122.
- [9] Hüfner, S. (1978) Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds. Academic Press. New York, USA.
- [10] Gómez, M. (2015) Propiedades espectroscópicas de los iones Er^{3+} , Ho^{3+} y Pr^{3+} en matrices de SiO_2 preparadas por la técnica sol-gel. (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México.

- [11] Humphries, M. (2012) Rare Earth Elements: The Global Supply Chain. Congressional Research Service. USA.
- [12] Kenyon, A.J., Recent developments in rare-earthdoped materials for optoelectronics, Progress in Quantum Electronics, 26 (2002) 225 – 284.
- [13] O’Riordan, A., O’Connor, E., Moynihan, S., Nockemann, P., Fias, P., Van Deun, R., Cupertino, D., Mackie, P. y Redmond, G., Near infrared electroluminescence from neodymium complex-doped polymer light emitting diodes, Thin Solid Films, 497 (2006) 299 – 303.
- [14] Torres, P., Análisis por elementos finitos del amplificador de fibra óptica dopada con Erblio, Revista del Dpto. de Física U. Nacional de Colombia, No. 11 (1995) 1 - 35.
- [15] Wang, Y. y Geng, L., Rare Earth Doped Optical Fibers for Temperature Sensing Utilizing Ratio-Based Technology, Journal of rare earths, Vol. 24 (2006) 171.
- [16] Pal, B. (2010) Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics. Intech. Croacia.
- [17] Tanabe, S., Development of rare-earth doped fiber amplifiers for broad band wavelength-division-multiplexing telecommunication. IPAP, Serie Books 2 (2005), 101 - 112.
- [18] Bender, C.J. y Berliner, L.J., Computational and Instrumental Methods in EPR Volume 25; Misra, S.K., Cap. 1 Microwave amplitude modulation technique to measure spin-lattice T1 and spin-spin T2 relaxation times., (2006), Serie Biological Magnetic Resonance, Springer. New York, USA.
- [19] Drescher, M., Hentschel, M., Kienberger, R., Tempea, G., Spielmann, C., Reider, G.A., Corkum, P.B. y Krausz, F., X-ray Pulses approaching the attosecond frontier, Science, 291 (2001) 1923 - 1927.
- [20] Bouzigues, C., Gacoin, T. y Alexandrou, A., Biological applications of rare-earth based nanoparticles, ACS Nano, Vol. 5 No. 11 (2011) 8488 - 8505.
- [21] Aragón-Muriel, A., Upegui, Y., Muñoz, J., Robledo, S.M. y Polo-Cerón, D., Synthesis, characterization and biological evaluation of rare earth complexes against tropical diseases leishmaniasis, malaria and trypanosomiasis, Avances en Química, 11 (2) (2016) 53 - 61.

Capítulo 2

Sólidos Cristalinos y Amorfos

Introducción

Como se sabe, las propiedades físicas y químicas de los materiales dependen de su estructura y las interacciones que de ella derivan. El avance de la tecnología de nuestros días es atribuido al desarrollo en el área de Ciencia de Materiales, rama multidisciplinaria que se ocupa de explorar novedosas propuestas estructurales de los materiales para el mejoramiento de propiedades. En la rama de la tecnología fotónica se han destacado los iones de TR^{3+} cuyas propiedades radiativas dependen de las propiedades estructurales de los medios sólidos en que se encuentran inmersos. En particular, el más extenso ancho de banda de las emisiones de los iones de TR^{3+} en materiales sólidos amorfos, favorece la respuesta no lineal y, en consecuencia, la acción láser de alta energía. En el presente capítulo se presentan las características estructurales que distinguen a los medios cristalinos de los amorfos con especial atención en las características físicas y químicas del anfitrión polimérico del ión de TR^{3+} .

2.1 Estructura Cristalina

El estado sólido¹ se forma por fuerzas de Coulomb entre moléculas, átomos o iones cargados, las cuales son fuerzas interatómicas representadas por enlaces iónicos, covalentes o metálicos además de fuerzas intermoleculares de atracción de Van der Waals y, en algunos casos, por puentes

¹El término sólido se aplica a materiales rígidos con cierto grado de elasticidad, sin embargo existen algunas sustancias elásticas, viscosas o de gel, que debido a su comportamiento mecánico pueden ser tratadas como sólidos [2].

de hidrógeno. En conjunto, estas fuerzas y enlaces son responsables de mantener la cohesión y estabilidad del sólido así como definir su estructura molecular.

Los sólidos cristalinos están caracterizados por un ordenamiento periódico de agrupamientos de moléculas, átomos o iones. Cada agrupamiento molecular es una unidad estructural tridimensional confinada en una celda unitaria prototipo descrita por los vectores base a , b y c , así como por los ángulos α , β y γ [1] conocidos como parámetros de red. Es así que estos parámetros de red definen de manera única la configuración y volumen de la celda unitaria así como la dirección de crecimiento de los planos cristalográficos mediante los llamados índices de Miller [2], ver *Figura 2*. La composición de un material cristalino puede ser determinada por la técnica de difracción de Rayos X, donde las diferentes familias de planos cristalográficos o fases que identifican a cada especie, se despliegan como una serie de picos diferenciados por sus índices de Miller en los difractogramas. En resumen, un material cristalino es una red de celdas unitarias dispuestas de forma ordenada y continua que comparten vértices, aristas y planos como se muestra en la *Figura 1(a)*, capaz de ser reproducida por operaciones de traslación de los parámetros de red [3]. En este sentido, el sólido cristalino es simplemente, una estructura reticular. Si la unidad estructural es de volumen mínimo, se denomina celda unitaria primitiva [3].

Existen 14 formas de acomodar las celdas unitarias que conforman las redes cristalinas de manera que todos tengan exactamente el mismo medio circundante. Es decir, si un observador toma como referencia cualquier punto reticular, vería exactamente la misma disposición de puntos reticulares circundantes. De acuerdo a los resultados de cristalografía, estas 14 celdas unitarias de empaquetamiento molecular son conocidas como Redes de Bravais las cuales están agrupadas en siete sistemas cristalinos de acuerdo a sus propiedades de simetría: triclínica, monoclínica, ortorrómbica, tetragonal, cúbica, trigonal y hexagonal, como puede apreciarse en la *Figura 2*. Estos sistemas estructurales están definidos por elementos de simetría característicos de acuerdo a la Teoría de Grupos [4]:

- Eje de rotación de orden n
- Plano de simetría
- Centro de simetría o de inversión
- Eje de rotación-inversión

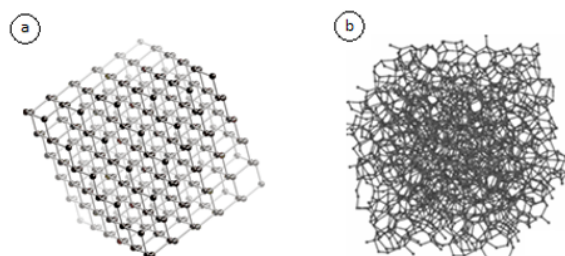


Figura 1. Representación esquemática que muestra la diferencia entre una estructura cristalina (a) y una amorfa (b) en estado sólido.

En el caso de materiales sólidos amorfos o cristalinos dopados con TR^{3+} , las moléculas que contienen al ión ópticamente activo se denominan sitios los cuales están asociados a una estructura de celda unitaria correspondiente a alguna de las Redes de Bravais, ver **Figura 2**. Debido a la adición de una pequeña concentración de los iones de TR^{3+} en los sólidos, se genera un escaso número de sitios. El resto de las moléculas componentes del material se denomina matriz anfitriona.

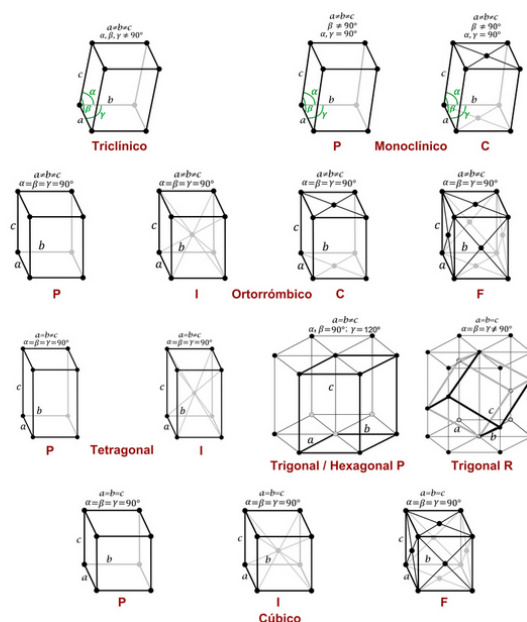


Figura 2. Redes de Bravais donde P es una celda unitaria primitiva, C es una celda unitaria centrada en las caras perpendicularmente al lado c de la celda, I es una celda unitaria cubica centrada en el cuerpo (body centered cubic, BCC), F es una celda unitaria cubica centrada en las caras (face centered cubic, FCC) y R es una celda unitaria primitiva con ejes y ángulos iguales o hexagonal doblemente centrada en el cuerpo [5].

Atendiendo a la Teoría de Grupos [4], las operaciones de simetría respecto a los elementos de simetría de las estructuras de Bravais, no sólo permiten identificar estructura reticular ordenada o desordenada, sino que también permiten determinar el número de desdoblamientos del estado basal de los iones ópticamente activos. En particular, en los sólidos dopados con iones de TR^{3+} , una alta simetría de los sitios preserva la degeneración de su estado basal. Por consiguiente, en los sitios de TR^{3+} es necesaria la pérdida total del centro de simetría para romper esta degeneración y así desdoblar los niveles electrónicos de la capa $4f$ cuyas transiciones intraconfiguracionales impulsadas por dipolo eléctrico (DE), producen los fenómenos de luminiscencia. La pérdida centrosimétrica genera un campo eléctrico en el sitio diferente al esperado para la simetría específica de la red de Bravais que define la estructura molecular de la matriz. Tal deformación de la estructura del sitio permite el desdoblamiento de los niveles electrónicos del ión de TR^{3+} . En tanto que, las vibraciones de la red producen la mezcla de estados de paridad opuesta que habilita las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$.

2.2 Estructura amorfa

En contraparte, los sólidos amorfos poseen una estructura con poca o ninguna periodicidad en la disposición reticular de las moléculas o átomos que los componen, ver **Figura 1(b)**. La palabra amorfo en griego quiere decir “sin forma” ya que estos sólidos carecen de simetría con respecto a vértices, aristas y planos. No obstante, en algunos sólidos amorfos se pueden presentar pequeñas regiones cristalinas como en los vidrios y, en especial, en los polímeros ya que la estructura molecular de estos últimos puede controlarse desde las condiciones de su síntesis.

Cuando un mismo tipo de sitio (sitios equivalentes) predomina en el material, las bandas luminiscentes de los iones de TR^{3+} son angostas. Tales características definen una matriz anfitriona cristalina. Cuando el material presenta sitios diferentes (sitios no equivalentes), las bandas luminiscentes de los iones de TR^{3+} despliegan anchos más extensos ya que cada sitio absorbe y emite a longitudes de onda menos próximas a la longitud de onda de la transición $4f - 4f$. Tales características definen una matriz anfitriona amorfa. Como en los sólidos amorfos dopados con iones de TR^{3+} coexisten múltiples sitios no equivalentes la eficiencia de absorción de radiación electromagnética se incrementa. A cambio, la naturaleza desordenada del material induce una alta producción de fonones que debilita la eficiencia cuántica de los iones de TR^{3+} por transferencia de energía no radiativa [6].

En general, los enlaces permitidos entre átomos o iones que constituyen las moléculas de los materiales, se forman siguiendo el principio de máxima estabilidad energética. En particular, si se analizan las distintas formas en que los átomos se acomodan para formar una estructura tridimensional en sólidos, se puede definir el tipo de celda unitaria final por el número de coordinación (NC), que es el número de átomos o iones que están enlazados con el catión central.

Alternativamente a la cristalografía y a la Teoría de Grupos [4,7], Goldschmidt [8] encontró una forma de definir el tipo de estructura de los materiales sólidos, cristalina o amorfa, a partir de la comparación entre los radios iónicos² de los cationes ($r_{catión}$) y de los aniones ($r_{anión}$) que forman la entidad molecular del material con la razón β [9]:

$$\beta = \frac{r_{catión}}{r_{anión}} \dots\dots (1)$$

La razón β permite hacer una estimación con bastante precisión del NC de los cationes con respecto a los aniones, dentro de un intervalo de valores obtenidos mediante consideraciones meramente geométricas³.

Para la formación de vidrio de óxido de silicio (SiO_2) y dióxido de germanio (GeO_2), Goldschmidt consideró el valor de radio iónico de 1.32 Å [9] y observó que β se encontraba entre 0.2 y 0.4, determinando que los cationes silicio (Si) y germanio (Ge) son coordinados con 4 oxígenos [8]. De acuerdo a esta referencia que proporciona β , Goldschmidt estableció un criterio para determinar el tipo de estructura para óxidos formadores de vidrio simple [8]. En general, Goldschmidt encontró que valores pequeños de β indican un bajo número de coordinación y por tanto, definen una estructura amorfa, en cambio un número de coordinación mayor define una estructura cristalina⁴ en materiales óxidos. Las observaciones de Goldschmidt influyeron en el trabajo de Zachariasen quien finalmente estableció leyes para la formación de vidrio simple con fórmula A_mO_n :

²Los radios de Goldschmidt se obtuvieron a partir de las distancias interatómicas determinadas experimentalmente [9,10].

³El límite inferior de cada intervalo β se calcula suponiendo que hay contacto catión-anión y anión-anión; el límite superior es equivalente al inferior dentro del intervalo correspondiente al siguiente NC [9].

⁴Para β mayor que la unidad, el número de coordinación es 12 [1].

- 1.- El átomo de oxígeno puede estar ligado a no más de dos átomos A.
- 2.- El número de átomos de oxígeno que rodean a los átomos A debe ser pequeño.
- 3.- Los poliedros de oxígeno comparten entre sí solo esquinas (vértices), no bordes (aristas) ni caras (planos).
- 4.- Se deben compartir al menos tres esquinas en cada poliedro.

De acuerdo a las Leyes de Zachariasen, la estructura amorfa del vidrio sugiere que es más probable la presencia de estructuras abiertas y planas⁵ por su bajo NC dando lugar a un desorden molecular ya que el poliedro de coordinación no comparte vértices, aristas o planos de manera continua. En el caso de presentarse un más elevado NC, se induce un ordenamiento cristalino tridimensional [8] como lo confirman los difractogramas registrados que despliegan bandas muy angostas y con aparición periódica, contrariamente a lo observado para sólidos amorfos en los cuales las bandas son demasiado extensas sin posibilidad de identificación de fases.

En lo referente a sólidos amorfos dopados con iones de TR^{3+} , tema central del presente trabajo, encontramos cuatro materiales de interés: los cristales, los vidrios, las cerámicas y los polímeros [1]. La luminiscencia y la posible actividad láser que despliegan los iones de Nd^{3+} dependen entonces, de las propiedades estructurales específicas del polímero PAA.

2.3 Características de los polímeros

Un polímero es una sustancia que está formada por largas cadenas compuestas por unidades estructurales de repetición interna⁶, conocidas como monómeros. Estas unidades se encuentran unidas por enlaces frecuentemente covalentes dando origen a macromoléculas por medio del proceso denominado polimerización. En general, las cadenas poliméricas presentan desorden en zonas conocidas como dominios amorfos del polímero.

⁵Las estructuras planas se deben a que quedan muchos radicales libres en el material.

⁶moléculas pequeñas pertenecientes a grupos funcionales [12].

La clasificación de los polímeros atiende a diversos factores:

1. En base al método que se utiliza para la síntesis de polimerización: etapas o condensación, en cadena o adición, iónica, de coordinación, en emulsión, en suspensión, entre otras.
2. De acuerdo a su estructura molecular: cadenas lineales, ramificadas o reticuladas.
3. En función del número de monómeros: homopolímero (1 monómero), copolímero (2 monómeros), terpolímero (3 monómeros), tetrapolímero (4 monómeros).
4. Por familia química (grupos funcionales).
5. De acuerdo a su comportamiento mecánico y térmico: termoplástico, termoestable y elastómero [11].

En general, la estructura de los polímeros se encuentra en función de la longitud de cadena (grado de polimerización) [11], de la composición química, de la distribución de pesos moleculares, de la configuración de los átomos en las moléculas [13], y demás características resultantes de las condiciones en las que se lleve a cabo la síntesis del material polimérico.

Sin embargo, en los polímeros también se pueden formar estructuras reticulares en zonas limitadas denominadas dominios cristalinos del polímero como lo muestra la aparición de algunos picos cristalinos superpuestos a la ancha banda de difracción característica de los materiales amorfos desplegados en los difractogramas reportados en la literatura [14]. Por tanto, un polímero es un material amorfo donde coexisten dominios cristalinos. El dominio de la región cristalina puede ser grande o pequeño dependiendo de los reactivos y condiciones en las que se lleve a cabo la síntesis del polímero.

La fase cristalina dentro de un polímero se ubica en las regiones de la cadena donde no aparecen defectos ni ramificaciones, regiones denominadas por los químicos como porciones lineales de la cadena [12], ver *Figura 3*. Una cadena polimérica puede presentar pequeñas variaciones por secciones en su configuración. Si la cadena tiene una porción lineal, esta porción puede ser dispuesta en una celda unitaria o bien, en varias celdas unitarias [15] siempre atendiendo a una configuración de mínima energía [14]. Contrariamente, los defectos son identificados como ramas cortas que surgen de la cadena principal y, por tanto, no pueden ser acomodados en la estructura cristalina por lo que son confinados en los dominios amorfos.

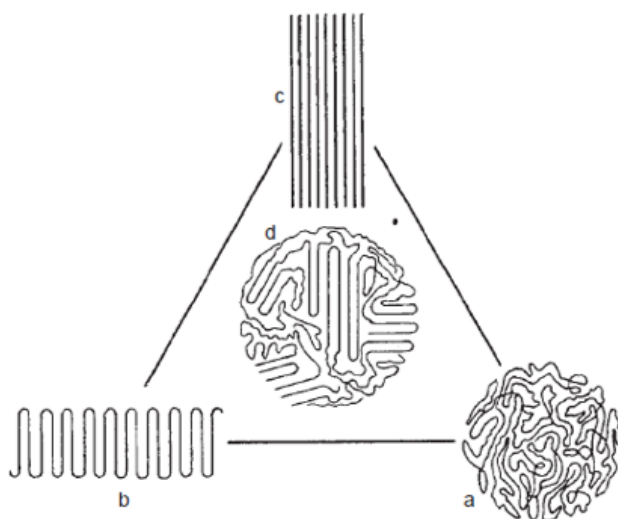


Figura 3. Diferentes estructuras poliméricas: a) cadena plegada aleatoriamente (amorfo), b) cadena plegada con orden (cristalino), c) cadena extendida (cristalino) y d) coexistencia de regiones amorfas y cristalinas (semicristalino) [12].

La regularidad y repetitividad en el ordenamiento tridimensional de los grupos funcionales presentes en la estructura de la cadena [15], hace que un polímero sea capaz de cristalizar con algunas excepciones como el caucho natural [14]. Además existen factores termodinámicos que favorecen la cristalización local en polímeros como el enfriamiento lento que otorga tiempo para que las cadenas se puedan alinear. Por el contrario, el descenso de la temperatura drástico produce predominantemente, un material amorfo. De igual manera, los polímeros que tienen cadenas largas presentan una mayor dificultad para organizarse y cristalizar [11]. Para que las cadenas largas del polímero puedan cristalizar, deben desenredarse parcialmente de otras cadenas [15]. Un polímero incapaz de cristalizar puede formar un vidrio polimérico a bajas temperaturas [14]. En general, los polímeros son semicristalinos con diferentes grados de desorden y de cristalinidad [15].

Las principales propiedades físicas y químicas, determinadas por sus características estructurales, que exhiben los materiales poliméricos son:

- Propiedades químicas tales como resistencia y permeabilidad química [16]. Cabe mencionar que, la absorción de luz UV degrada al polímero, debido a la energía térmica y a la ruptura de enlaces [16]. Con frecuencia, debido a que el componente principal del polímero es el hidrocarburo, el polímero es hidrofóbico por lo que presenta resistencia a la corrosión al no reaccionar con agua [17]. El polímero amorfo muestra mayor permeabilidad a gas y líquido en comparación al polímero cristalino, quien tiene una densidad superior al amorfo. Usualmente,

los polímeros son resistentes a los solventes polares en cuyo caso pueden ser disueltos por solventes no polares. En general, los polímeros polares deben ser disueltos por disolventes polares y los polímeros no polares por disolventes no polares [16,17].

- Las propiedades térmicas están definidas por la energía de los enlaces y la estructura química de la cadena polimérica. Si la estructura del polímero presenta unidades repetitivas cíclicas presentará una alta estabilidad térmica. En caso contrario, una elevada temperatura puede llegar al punto en que la energía de vibración cause la ruptura de los enlaces degradando, en consecuencia, al material. La mayoría de los polímeros tienden a fluir cuando se aplica una temperatura por debajo de 200 °C [17]. Las moléculas de la zona amorfa o cristalina del polímero adquieren movilidad respectivamente a dos temperaturas particulares denominadas temperatura de transición vítrea (T_g) para el dominio amorfo, y temperatura de fusión (T_f) para el dominio cristalino, con T_f mayor que T_g [14].
- Las propiedades mecánicas en respuesta a una fuerza aplicada, son descritas por estrés, tensión y deformación [16,17]. La presencia de regiones cristalinas y amorfas en el polímero le proporcionan flexibilidad y resistencia [14] por lo que si el material sufre pequeñas deformaciones, eventualmente regresará a su forma original, es decir, el polímero es elástico [16]. La temperatura regula la flexibilidad o rigidez del polímero debido a la movilidad de la cadena.
- Las propiedades eléctricas se encuentran en función de la resistividad eléctrica, constante dieléctrica o permitividad, resistencia dieléctrica y factor de disipación [16,17]. Ya que la mayoría de los polímeros son aislantes debido a los enlaces covalentes en su estructura, prácticamente no presentan movilidad de electrones [16,17]. Los polímeros no polares exhiben alta resistividad y resistencia dieléctrica, además de baja constante dieléctrica y bajo factor de disipación. En cambio, los polímeros polares tienen alta tendencia a la movilidad de electrones [17]. En 1973 se descubrió el poli-(nitruro de azufre) intrínsecamente conductor y en 1977 el polímero conductor poliacetileno dopado con un metal alcalino, el diyodo (I_2) [17]. Los polímeros conductores dopados con aceptores o donadores de electrones, pueden alcanzar una conductividad comparable al metal por lo que también se les conoce como metales sintéticos.
- Algunos polímeros al interactuar con la luz pueden transmitirla sin disipaciones por lo que son llamados transparentes. En promedio, el índice de refracción de los polímeros acrílicos se encuentra entre 1.48 y 1.57 [18,19].

2.4 Sistema PAA: Nd^{3+}

Debido a su naturaleza básicamente amorfa, baja hidrolización, buena transparencia y alto índice de refracción [20,21], los materiales acrílicos son matrices que pueden intensificar las propiedades radiativas no lineales de los iones de TR^{3+} [20,21]. En el presente trabajo se analiza el sistema de iones de Nd^{3+} en un poli-(ácido acrílico) sólido (PAA: Nd^{3+}). El monómero usado para la formación de este polímero es el ácido acrílico con fórmula química $CH_2 = CH - COOH$ por lo que el PAA es un polímero orgánico. El grupo funcional carboxilo $COOH$ es de particular interés ya que permite la modificación química del polímero mediante la técnica de coordinación [22] por lo que el ión de TR^{3+} puede presentar diversas formas de coordinación que permiten modular sus propiedades luminiscentes [23].

Cabe señalar que los polímeros orgánicos no son compatibles con los iones de TR^{3+} , por tanto, se han ideado varios métodos químicos para poder integrar estos iones en una matriz polimérica [24]. Algunos de estos métodos son:

- Se elabora quelato de iones de TR^{3+} y después se mezcla con el polímero.
- Se sintetizan monómeros que contienen los complejos de iones de TR^{3+} para la polimerización.
- Se sintetiza octanoato de neodimio (NdO) en lugar de quelato y después se mezcla con el polímero [24].

La incorporación de iones de TR^{3+} en los polímeros es un desafío debido a la inmiscibilidad de sus precursores de sal con disolventes orgánicos y la inhibición de la luminiscencia de los enlaces $C - H$ y $O - H$. Estos problemas pueden superarse encapsulando a los iones de TR^{3+} para formar complejos orgánicos estables que pueden disolverse fácilmente en soluciones de polímeros [25]. Finalmente cabe mencionar que se ha observado un mejoramiento de la fluorescencia de los iones de TR^{3+} ya sea encapsulándolos con ligandos fluorados orgánicos (complejos estables) para después incorporarlos en un polímero fluorado [25], o simplemente sustituyendo en el polímero los átomos de hidrógeno por deuterio, flúor o cloro, con el objetivo de reducir significativamente, las vibraciones de los enlaces $C - H$ y $O - H$ [19].

Bibliografía

- [1] Callister, W.D. (1995) Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Reverté. España.
- [2] Mckelvey, J. (1989) Física del estado sólido y de semiconductores. Limusa. México.
- [3] Kittel, C. (1995) Introducción a la física del estado sólido. 3ª edición, Reverté. Barcelona, España.
- [4] Müller, U. (2013) Symmetry relationships between crystal structures: applications of crystallographic group theory in crystal chemistry. 1ª edición, Oxford University Press. Alemania.
- [5] http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_03_4.html
- [6] Förster, Th. Transfer mechanisms of electronic excitation energy. Radiation research supplement Vol. 2 (1960) 326 – 339.
- [7] Chatterjee, S.K. (2008) Crystallography and the World of Symmetry. Springer series in materials science 113. USA.
- [8] Rao, K.J. (2002) Structural chemistry of glasses. Elsevier science y technology books. Elsevier. U.K.
- [9] Albella, J.M., Cintas, A. M., Miranda, T. y Serratos, J. M. (1993) Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización. Csic. Madrid.
- [10] Housecroft, C.E. y Sharper, A. G. (2008) Inorganic chemistry. 3ª edición, Pearson. España.
- [11] Askeland, D.R. (1998) Ciencia e ingeniería de los materiales. 3ª edición, International Thomson Editores. México.
- [12] Van Krevelen, D.W. y Te Nijenhuis, K. (2009) Properties of polymers. 4ª edición, Elsevier. U.K.

- [13] Flory, J.P. (1953) Principles of polymer chemistry. Cornell University Press. New York, USA.
- [14] Painter, P.C. y Coleman, M.M. (1996) Fundamentos de ciencia de polímeros: un texto introductorio. Technomic publishing company, Inc. Pensilvania, USA.
- [15] Piorkowska, E. y Rutledge, G.C. (2013) Handbook of polymer crystallization. John Wiley & Sons. New Jersey. USA.
- [16] Strong, A.B. (2000) Plastics, materials and processing. 3a edición, Pearson, Prentice Hall. New Jersey. U.S.A.
- [17] Wei-Fang, Su. (2013) Principles of polymer design and synthesis. Springer. USA.
- [18] Zhi-qiang, Z., Hao, L., Hai, M. Qi-jin, Z., Jian-ping, X., Optical properties of Nd^{3+} in $Nd(DBM)_3$ Phen-doped Poly(methyl methacrylate). Chinese Journal of chemical physics. Vol. 19 No. 3 (2006) 273 – 276.
- [19] Slooff, L.H., Van Blaaderen, A., Polman, A., Hebbink, G.A. y Klink, S.I., Rare earth doped polymers for planar optical amplifiers. Journal of applied physics Vol. 91 No. 7 (2002) 3955 – 3980.
- [20] Flores, M., Rodríguez, R. y Arroyo, R. Synthesis and spectroscopic characterization of Eu^{3+} -doped poly(acrylic acid), Materials Letters, 39 (1999) 329 – 334.
- [21] Rosendo, A., Flores, M., Córdoba, G., Rodríguez, R. y Arroyo, R. Synthesis, characterization and luminescence properties of Tb^{3+} and Eu^{3+} -doped poly(acrylic acid), Materials Science, 57 (2003) 2885 – 2893.
- [22] Lu, H., Li, G., Fang, S. y Jiang, Y., Fluorescent properties of polymer-rare earth ion complexes. II. Poly(acrylic acid-co-acrylamide)-rare earth ion complexes. Journal of applied polymer science. Vol. 39 (1990) 1389 – 1398.
- [23] Xu, X., Ming, H. y Zhang, Q., Optical-transition probabilities of Nd^{3+} ions in polymer optical fibers, Elsevier science B.V., Optics Communications 199 (2001) 369 – 373.
- [24] Yang, J., Diemeer, M.B.J., Sengo, G., Pollnau, M. y Driessen, A., Nd-Doped polymer waveguide amplifiers, IEEE Journal of quantum electronics Vol. 46 No. 7 (2010) 1043 – 1050.

Capítulo 3

Teoría y Metodología Judd – Ofelt

Introducción

Los iones de TR^{3+} son iones ópticamente activos [1], de ahí su importancia para diversas aplicaciones en tecnología fotónica. En el presente capítulo se muestra una descripción cualitativa de la Teoría JO basada en un Hamiltoniano que integra las complejas interacciones de los electrones $4f$ entre sí y los iones de TR^{3+} con el entorno químico para habilitar las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$. Las interacciones consideradas en el Hamiltoniano de los iones de TR^{3+} son las electrónicas y de acoplamiento espín-órbita entre electrones $4f$, así como, el efecto del potencial eléctrico del Campo Ligando sobre éstos. Las expresiones teóricas de la Teoría JO han sido reescritas en función de variables experimentales las cuales constituyen la metodología JO requerida para la caracterización espectroscópica de los iones de TR^{3+} inmersos en matrices sólidas.

3.1 Reseña histórica

Las bandas de absorción de los iones de TR^{3+} inmersos en sólidos causaron gran interés en la comunidad científica de la década de los años 30, porque sus bandas de absorción se desplegaban muy angostas y afiladas, parecidas a las que se observan en los espectros de átomos libres. Este tema fue abordado en 1937 por Van Vleck [2] quien, basado en trabajos de investigación previos, refirió que las transiciones electrónicas de absorción de los iones de TR^{3+} de configuración $4f^N$ con $N = 1, \dots, 14$, pudieran ser debidas a transiciones desde los estados $4f$ hacia estados de configuraciones vecinas (transiciones interconfiguracionales $4f - 5d$ ó $4f - 5g$), sin embargo, el perfil sumamente afilado de las bandas le permitió inferir que pudiera tratarse de transiciones dentro de

la misma configuración $4f$ (transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$). En caso de ser así, Van Vleck propuso los siguientes mecanismos responsables de las transiciones $4f - 4f$: por (1) radiación dipolar eléctrica (DE) que, en principio, está prohibida¹ por Regla de Paridad de Laporte², por (2) radiación cuadrupolar eléctrica (CE), ó por (3) radiación dipolar magnética (DM). Van Vleck comparó los valores esperados de las intensidades de las bandas con las intensidades observadas en los tres esquemas, concluyendo que el CE del campo ligando, denominado originalmente como campo cristalino, era el responsable de forzar las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$. Cabe mencionar que, los cálculos reportados por Van Vleck en la referencia [2] fueron obtenidos con un escaso conocimiento de las funciones de onda de los electrones $4f$ y de un álgebra de operadores tensoriales sin terminar.

En 1945, J.F. Broer y colaboradores, publicaron un artículo [3] donde se analizan las conclusiones de Van Vleck y concluyeron que las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ son “forzadas” por DE. En ese trabajo también se demuestra que sólo unas cuantas transiciones $4f - 4f$ son debidas a radiación DM que contribuye débilmente a la intensidad total de las bandas observadas, y que las transiciones por CE son aún más escasas y débiles. Broer et al. concluyeron que el potencial eléctrico del campo electrostático local del grupo de ligandos induce las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ al producir una mezcla de estados de paridad opuesta, que Broer denominó como “estáticas” porque no consideraron los efectos vibracionales de la red sobre los electrones $4f$. A pesar de que los cálculos mostrados por Broer et al. fueron semicuantitativos debido al desconocimiento de la operatividad del producto entre operadores tensoriales cuánticos, los resultados fueron muy aproximados a los observados.

En años subsecuentes se publicó una serie de artículos que contribuyeron al entendimiento de los espectros de los iones de TR^{3+} inmersos tanto en materiales sólidos como en soluciones acuosas. Dentro de ellos se destacan los artículos de Racah publicados en el período de 1942 a 1949, en los que el investigador desarrolló el álgebra de operadores tensoriales [4-6] vinculada a la teoría de grupos [6] y con especial interés en el producto tensorial entre operadores cuánticos. Con esa herramienta matemática se pudo operar el producto tensorial entre observables para el cálculo de valores esperados.

¹Las transiciones “prohibidas” son transiciones muy poco probables de presentarse. En ese sentido se dice de manera equivalente que son transiciones débilmente permitidas.

²La regla de selección Laporte establece que las transiciones por observables de paridad impar como las transiciones dipolares eléctricas, se producen entre estados de paridad opuesta.

Por otra parte, en 1959 Condon y Shortley analizaron el problema de la interpretación de los espectros de línea de átomos polielectrónicos [7]. Sus investigaciones permitieron describir de manera más precisa las características espectrales de estos sistemas cuánticos y, en particular, determinar con mayor precisión el valor de la intensidad de sus líneas espectrales con el uso de la computadora para el procesamiento de cálculos complejos.

En 1962 aparecen dos artículos que marcan un antes y un después en el entendimiento de las intensidades de los iones de TR^{3+} . Los artículos fueron publicados de manera independiente por George S. Ofelt y Brian R. Judd [8,9]. Ambos trabajos presentan cálculos y conclusiones coincidentes sobre la caracterización de los espectros observados de los iones de TR^{3+} con definitiva consistencia entre teoría y experimento. Ambos investigadores demostraron que las interacciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ son inducidas básicamente por contribución DE debido a la pérdida de centrosimetría del sitio que desdobra el nivel basal del ión en los niveles, Russell-Saunders (RS), ver sección 3.2.5, y a una mezcla de estados de diferente paridad. Con estas observaciones los investigadores construyeron un Hamiltoniano que toma en cuenta las interacciones electrostáticas y el acomplamiento espín-orbita de los electrones $4f$ propias del Hamiltoniano del ión libre adicionando el potencial de campo cristalino como una perturbación expandiéndolo en términos de estados de paridad opuesta. Ambos investigadores concluyen que las transiciones por DM pueden producirse pero son escasas y de intensidades más débiles que las transiciones por DE, y que las transiciones por CE son prácticamente improbables.

Estos trabajos son conocidos actualmente como la Teoría Judd - Ofelt [10], teoría que asiste en la caracterización espectroscópica que denota las capacidades radiativas de los iones de TR^{3+} usando una metodología que re-escribe las expresiones obtenidas teóricamente en términos de las variables experimentales.

3.2 Teoría Judd - Ofelt (JO)

La Teoría JO ha sido exitosa por más de medio siglo en la caracterización espectroscópica de absorción y emisión de los iones de TR^{3+} mediante un análisis sistemático de las bandas de absorción. El análisis está basado en el ajuste de las intensidades observadas en absorción con las intensidades calculadas por DE, procedimiento conocido como ajuste JO. Los valores de ambas intensidades se obtienen conociendo el índice de refracción del material, la concentración de iones ópticamente activos y los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos derivados del cálculo JO de las transiciones por DE calculados o reportados en la literatura. El ajuste JO determina los parámetros JO, Ω_t con $t = 2, 4$ y 6 , los cuales brindan información sobre características estructurales del sitio y son usados para calcular los principales parámetros espectroscópicos de absorción y emisión de los iones de TR^{3+} de las transiciones observadas.

Es preciso mencionar las siguientes consideraciones fundamentales en la Teoría JO: (1) el ajuste JO se realiza entre transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ observadas en absorción exclusivamente por DE; (2) las energías y los elementos de matriz doblemente reducidos de los iones de TR^{3+} derivados de la solución de las integrales radiales del ión con el entorno químico, prácticamente no varían por el efecto de “apantallamiento” por lo que éstos pueden consultarse en la literatura reportada; (3) el estado basal del ión de TR^{3+} está equipoblado; (4) en el caso de que estén presentes transiciones por DM, los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos pueden calcularse directamente de expresiones reportadas en la literatura para transiciones permitidas por reglas de selección pero su contribución debe de restarse a las intensidades de absorción por DE por la consideración (1); (5) una vez que los parámetros JO han sido obtenidos, es posible calcular los parámetros radiativos de emisión en donde todas las transiciones deben ser consideradas como radiativas.

Las subsecuentes secciones precisan las consideraciones teóricas que dieron origen a la Teoría JO.

3.2.1 Hamiltoniano del ión libre

El Hamiltoniano del ión libre (H_{IL}) de los iones de TR^{3+} , considerado en la aproximación de campo débil debido al efecto “pantalla” que experimentan los electrones $4f$ por la nube de electrones pertenecientes a configuraciones superiores, es la suma de tres hamiltonianos que describen las interacciones internas al sistema:

$$H_{IL} = H_0 + H_{e-e} + H_{SO} \dots \dots (1)$$

donde el H_0 es el hamiltoniano que da cuenta de las interacciones coulombianas entre todos los electrones y núcleo del ión con los electrones $4f$ en la aproximación de campo central, el H_{e-e} define la fuerte interacción coulombiana de repulsión entre los electrones $4f$, y el H_{SO} es el hamiltoniano de acoplamiento espín-órbita de los electrones $4f$ en la aproximación intermedia RS [7,11]. A continuación se describen cada uno de los términos del H_{IL} (1).

3.2.2 Aproximación de Campo Central

El primer término de (1) considera las interacciones por atracción y repulsión de Coulomb entre la carga del núcleo ($+Ze$) y la de los electrones del ión ($-Ze$) sobre un electrón en particular del sistema. El efecto de la carga efectiva del núcleo y del resto de los electrones del sistema se modela con la Aproximación de Campo Central que considera a los electrones como si se movieran independientemente uno del otro en un potencial neto simétricamente esférico, llamado Potencial de Campo Central, donde r_i es la coordenada radial del electrón i -ésimo con respecto a la carga efectiva del sistema de acuerdo al método de Hartree-Fock [12,13,1].

El potencial eléctrico de atracción que actúa sobre un electrón situado cerca del núcleo ($r \rightarrow 0$) es debido prácticamente a la carga nuclear efectiva ($+Ze$). Lejos del núcleo ($r \rightarrow \infty$), el potencial eléctrico de la carga nuclear efectiva sobre un electrón se debilita por el apantallamiento de la carga de los electrones más internos. Considerando compensaciones interelectrónicas, el potencial eléctrico promedio o Potencial de Campo Central, $V(r_i)$, que experimenta cada electrón del nivel $4f$ es, muy aproximadamente, igual a:

$$V(r_i) = - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \dots \dots (2)$$

Adicionando al potencial de campo central (2) la energía cinética de los electrones $4f$, el primer término del H_{IL} (1) queda definido por el Hamiltoniano de campo central H_0 :

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \dots\dots(3)$$

Para un potencial de campo central, las funciones de onda del sistema son los armónicos esféricos que separan la parte radial de la angular, $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$. La ecuación de Shödinger estacionaria para H_0 es entonces:

$$H_0\Psi_{nlm} = E_0\Psi_{nlm}\dots\dots(4),$$

donde $n = 1, 2, 3, \dots$ es el número cuántico principal, $l = 0, 1, 2, \dots$ es el número cuántico del momento angular orbital, y $m = -l, -l + 1, \dots, l$ es el número cuántico magnético, los cuales especifican el estado del electrón [14]. Los niveles de energía y las funciones propias del sistema pueden ser obtenidos resolviendo la ecuación de valores propios (4) por métodos numéricos, [12,15] asumiendo las siguientes simplificaciones:

- La energía es constante en el tiempo, ecuación de Schrödinger estacionaria.
- El núcleo se considera fijo por ser más masivo que la totalidad de electrones (Aproximación Born-Oppenheimer, ver sección 4.2).
- La ecuación (4) sólo se puede resolver para el átomo de hidrógeno por lo que los átomos o iones multieléctricos deben ser hidrogenoides [16].
- Las diferentes perturbaciones que ocurren en el sistema núcleo-electrón son tratadas por separado en función de su intensidad y son resueltas por Teoría de Perturbaciones [13].

El H_0 (3) no rompe la degeneración del estado basal de los iones de TR^{3+} , sólo desplaza ligeramente su energía, ver **Figura 2**.

3.2.3 Interacción electrón-electrón (*e-e*)

Debido a que la capa $4f$ de los iones de TR^{3+} es multielectrónica, el efecto promedio de las interacciones de repulsión de Coulomb entre los electrones $4f$ debe ser considerado en el H_{IL} (1) con el Hamiltoniano de interacción de repulsión electrón-electrón:

$$H_{e-e} = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \dots\dots (5)$$

donde $r_{ij} = |r_i - r_j|$ es la distancia relativa entre dos electrones $4f$ en posiciones r_i y r_j . La suma se realiza sobre todos los electrones $4f$ con $i < j$ para evitar un conteo doble [17].

El H_{e-e} es un potencial de campo no central responsable de romper la degeneración de los niveles de energía de la configuración $4f$ en los términos espectroscópicos³ o multipletes ^{2S+1}L donde el superíndice $2S + 1$ indica su multiplicidad, ver **Figura 2**.

3.2.4 Acoplamiento espín-órbita (*SO*)

En átomos o iones multielectrónicos también la interacción entre los momentos angulares de espín y orbital de los electrones de una misma capa son importantes, ver sección 3.2.5. Este fenómeno se conoce como Acoplamiento espín-órbita (*SO* por sus siglas en inglés spin-orbital) denotado por el número cuántico J [7,11]. El Acoplamiento *SO* es adicionado al H_{IL} (1) como:

$$H_{SO} = \sum_{i=j}^N \xi(r_i)(L_i * S_i) \dots\dots (6),$$

donde $\xi(r_i)$ es el parámetro entre los momentos angulares orbital (L) y de espín (S) conocido como parámetro espín-órbita (LS), el cual denota la distancia relativa de interacción entre los electrones del orbital $4f$ [11]. La interacción H_{SO} desdobra los términos ^{2S+1}L de la configuración $4f$ en un número de niveles $^{2S+1}L_J$ [10], ver **Figura 2**, tal desdoblamiento es conocido como estructura hiperfina. No obstante, estos niveles aún están degenerados en $2J + 1$.

³La notación espectroscópica utiliza las letras mayúsculas S, P, D, F, \dots para denotar el momento angular orbital total $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ de dos o más electrones. En tanto que las letras minúsculas s, p, d, f, \dots se usan para denotar el momento angular orbital $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ de un electrón [12,14].

El Acomplamiento SO es la interacción responsable de la contribución por DM a las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ y por tanto, tal contribución es independiente del entorno químico. Tanto el Hamiltoniano H_{e-e} (5) como el Hamiltoniano H_{SO} (6), se incorporan al H_{IL} (1) como correcciones al Potencial de Campo Central del sistema, por tanto, los números cuánticos de las funciones de onda deben ser una combinación lineal de los números cuánticos del H_0 (3).

3.2.5 Esquemas de Acoplamiento SO

De acuerdo al número de electrones (Z) de un átomo o ión, existen básicamente tres formas de Acoplamiento SO [11]:

- Acoplamiento $j - j$ de los momentos angulares orbitales y de espín individuales l_i y s_i , respectivamente, cuya suma individual es $j_i = l_i + s_i$ con momento angular total $J = \sum_i j_i$ cuando $H_{e-e} \ll H_{SO}$ para átomos o iones pesados [1].
- Acoplamiento Russell-Saunders (RS) $J = L + S$ de los momentos angulares orbitales y de espín netos $L = \sum_i l_i$ y $S = \sum_i s_i$, respectivamente, con momento angular total $J = L + S$ cuando $H_{e-e} \gg H_{SO}$ para átomos ligeros [11,17].
- Acoplamiento Russell-Saunders (RS) de Aproximación Intermedia cuando ambas interacciones son equiparables, $H_{e-e} \sim H_{SO}$, con momento angular total $J = L \pm S$ para átomos o iones con un número intermedio de electrones, ver **Figura 1**.

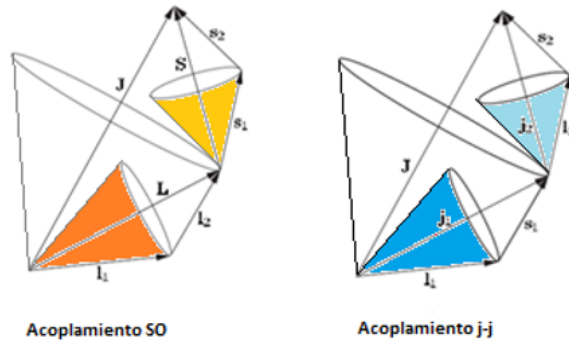


Figura 1. Diagrama vectorial de los esquemas de acoplamiento SO y $j - j$ de dos electrones. En el esquema SO se acoplan l_1 y l_2 y comienzan un movimiento de precesión alrededor de L , ocurre lo mismo para s_1 y s_2 los cuales precesan alrededor de S . Finalmente S y L se acoplan y precesan alrededor de $J = L + S$. En el esquema $j - j$, l_1 y l_2 se acoplan con sus propios s_1 y s_2 . Entonces l_1 y s_1 precesan alrededor de j_1 , en tanto que l_2 y s_2 precesan alrededor de j_2 , y así sucesivamente. Por último, j_1 y j_2 se acoplan y precesan alrededor de $J = j_1 + j_2$. El movimiento de precesión se origina por el cambio de orientación del eje de rotación en el espacio. Imagen modificada de la referencia [17].

En particular, la interacción entre los momentos angulares LS para los electrones $4f$ atiende al esquema de Acoplamiento SO Intermedio, aproximación donde se verifica que $H_{e-e} \sim H_{SO}$ [11] por lo que los estados LS son etiquetados con los números cuánticos $SLJM$. El esquema $SLJM$ es una combinación lineal de estados $SLM_S M_L$ ⁴ por lo que los estados $4f$ son estrictamente llamados términos RS designados por $^{2S+1}L_J$. La aproximación RS de Acoplamiento Intermedio permite calcular con bastante precisión las energías de los términos ^{2S+1}L de los iones de TR^{3+} o niveles RS desde el H_{IL} (1), ver **Figura 2**.

De acuerdo a las reglas de Hund [18] que nos permiten determinar los términos RS de los electrones $4f$, J es obtenido por la diferencia $L - S$ cuando el número de electrones es menor que 7 y por la suma $L + S$ cuando el número de electrones es mayor que 7. Sin embargo, la aproximación RS de Acoplamiento Intermedio no precisa una J única para cada nivel RS ya que éste es obtenido como la combinación lineal de los momentos angulares L y S por lo que no logra desdoblar los estados $SLM_S M_L$ en sus componentes M_J ⁵, ver **Figura 2**.

⁴Los números cuánticos M_S y M_L son las proyecciones de S y L sobre el eje z con $M_S = \sum m_s$ y $M_L = \sum m_l$.

⁵El número cuántico M_J proporciona las proyecciones de J sobre el eje z .

3.3 Campo Ligando (CL)

Una vez comprendidas las interacciones internas del ión de TR^{3+} descritas en el H_{IL} (1), ahora se considerará el entorno químico y los efectos que éste causa sobre los electrones $4f$. El complejo que forma el ión de TR^{3+} con el grupo de iones “ligandos” es denominado “sitio” [19] y el número de ligandos es conocido como número de coordinación, consultar el Capítulo 2. Asumiendo a los ligandos como cargas puntuales estáticas, el sitio genera un campo eléctrico local que rige el movimiento de los electrones $4f$.

Dependiendo de la estructura del sitio que exhibe una de las Redes de Bravais [20,21], se determina el conjunto de transformaciones de simetría ante rotaciones, reflexiones e inversiones respecto a puntos, ejes y planos. En Teoría de Grupos [22], estas operaciones están contenidas en los operadores tensoriales de transformación de simetría. Luego entonces, el número de transformaciones respecto a los elementos de simetría del sitio, determina el grado del desdoblamiento del nivel basal del ión de TR^{3+} .

Es así como surge la Teoría de Campo Ligando (TCL) que permite por un lado, introducir estados de paridad opuesta proveniente de una configuración superior ($5d$) del ión en los estados $4f$ como efecto de la perturbación que el campo electrostático del sitio o potencial del Campo Ligando (V_{CL}) tiene sobre la función de onda del H_{IL} (1), situación que transforma al estado puro $4f$ en un estado $4f$ perturbado. Como el efecto del potencial V_{CL} sobre los electrones $4f$ es debido a la configuración del sitio, éste puede ser desarrollado en términos de parámetros estructurales A_{qk} . En consecuencia, el potencial eléctrico V_{CL} que induce esta mezcla de estados de paridad opuesta, no es un Potencial de Campo Central, por lo que transforma al H_{IL} (1) en un Hamiltoniano de Campo No Central. Por esta razón, el potencial V_{CL} debe ser expresado en términos de los armónicos esféricos al introducirlo en el H_{IL} (1) como una perturbación:

$$V_{CL} = \sum_{kq} A_{qk} \sum_i r_{ik} Y_{kq}(\theta_i, \varphi_i) \dots \dots (7)$$

De esta manera, las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ por DE pueden inducirse o forzarse, sin violentar la regla de selección Laporte, ya que los estados de la configuración $4f$ se mezclan con estados de paridad distinta provenientes de una configuración superior inmediata [10,23]. El V_{CL} (7) define un único momento angular total J para los estados $4f$, rompiendo su

degeneración en componentes M_J propias de cada nivel RS, niveles finales más conocidos como términos Stark, $^{2S+1}L_J$. El hamiltoniano final de electrones $4f$ es entonces:

$$H_S = H_{IL} + V_{CL} \dots \dots (8)$$

El Hamiltoniano H_S (8) permite determinar las funciones de onda $4f$ y, por tanto, las energías de los niveles Stark. Las energías de los niveles Stark prácticamente no varían por el efecto del “apantallamiento” sobre los electrones $4f$ el cual define una interacción de campo débil con la radiación externa. Con esta información es posible determinar las variables teóricas de interacción de los iones de TR^{3+} con el campo de radiación externo mediante el cálculo de los llamados parámetros de intensidad JO Ω_t ($t = 2, 4$ y 6). Los tres parámetros JO, Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 , son parámetros fenomenológicos que brindan información sobre la estructura del sitio de la cual dependen las propiedades radiativas del ión ópticamente activo. Los parámetros JO contienen las integrales radiales de interacción de los electrones $4f$ [24] con el campo ligando calculadas con el Hamiltoniano H_S (8). Por tanto, las intensidades de las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ por DE, son fuertemente dependientes del entorno químico. El parámetro Ω_2 ha sido relacionado con la covalencia del enlace químico entre el ión de TR^{3+} y los iones ligandos y principalmente, con el grado de pérdida centrosimétrica de los sitios. El parámetro Ω_6 contiene las integrales de superposición de las configuraciones $4f$ y $5d$ por lo que determina el grado de la mezcla de estados de paridad opuesta. A pesar de que en la literatura se declara que, en conjunto, los parámetros Ω_4 y Ω_6 , brindan información sobre la rigidez del medio anfitrión [25], la propiedad estructural que indica el parámetro Ω_4 aún no se encuentra bien definida de manera independiente.

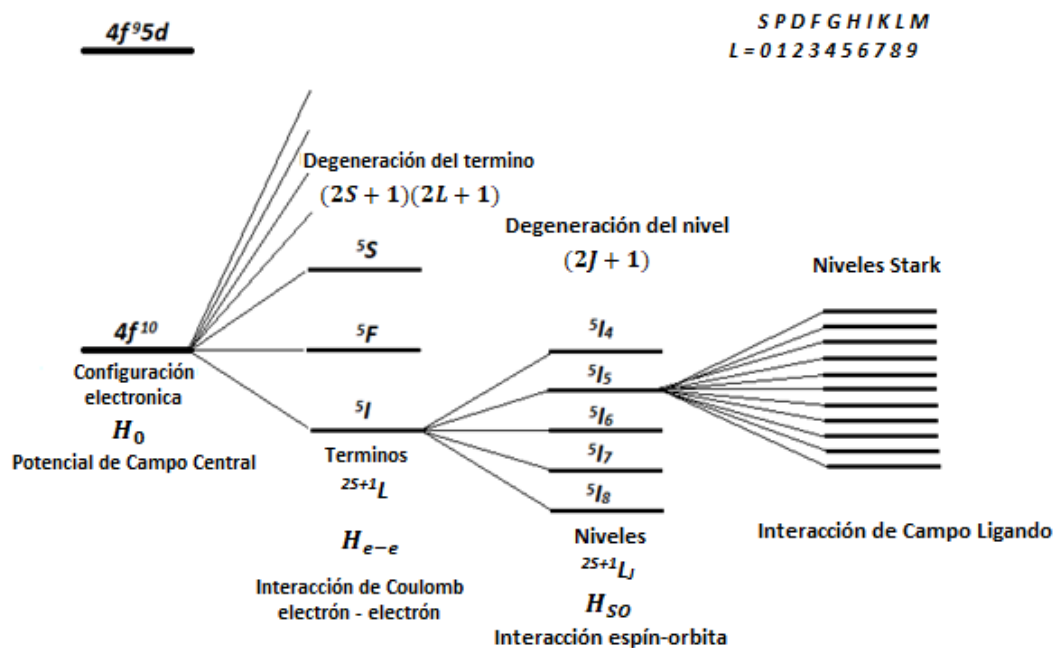


Figura 2. Efectos de las interacciones consideradas en el Hamiltoniano H_S (8) sobre el estado base de los iones de TR^{3+} . Imagen modificada de la referencia [10].

Resumiendo, la Teoría JO se asume desde:

- El modelo de campo ligando estático V_{CL} es de interacción débil.
- El estado basal del ión se considera equipoblado.
- Las transiciones de absorción son consideradas exclusivamente por contribución DE.
- Las transiciones entre dos niveles tienen la misma energía.
- En ausencia de radiación externa polarizada, el material es considerado ópticamente isotrópico.
- La Teoría JO considera transiciones exclusivamente de naturaleza radiativa.

Como se ha mencionado, las expresiones para el cálculo de los principales parámetros que dan cuenta de las propiedades radiativas de los iones de TR^{3+} determinadas con la Teoría JO, deben adecuarse a los resultados experimentales proporcionados por los espectros de luminiscencia (absorción, excitación y fluorescencia).

3.4 Metodología Judd – Ofelt

El conjunto de expresiones JO basadas en los parámetros JO, Ω_t ($t = 2, 4$ y 6), que determinan los principales parámetros espectroscópicos de los iones de TR^{3+} se conoce como Metodología JO. Los parámetros JO, Ω_t , son obtenidos por medio del Ajuste JO realizado entre las intensidades calculadas con el Hamiltoniano H_S (8) y las observadas en el espectro de absorción, aunque también pueden calcularse entre las fuerzas del oscilador DE y las fuerzas del oscilador experimentales con contribución exclusiva de tipo DE, ver *Anexo III*.

3.4.1 Parámetros espectroscópicos de absorción

Las intensidades de absorción de las bandas observadas de los iones de TR^{3+} son obtenidas usando la expresión:

$$S_{exp} = \frac{3hc}{8\pi^3 e^2 N \lambda} (2J + 1) \chi_{DE} \int \alpha(\lambda) d\lambda \dots (9)$$

donde la integral indica el área de la banda de absorción en términos del coeficiente de absorción óptica $\alpha(\lambda)$ expresada en unidades de cm^{-1} :

$$\alpha(\lambda) = \frac{(2.303 * DO)}{x} \dots (10)$$

donde x es la trayectoria óptica, en tanto que las constantes físicas que aparecen en la ecuación (9) son: la velocidad de la luz en el vacío (c), la constante de Planck (h), la longitud de onda (pico o baricentro) de la transición (λ) en cm , la concentración de iones TR^{3+} por cm^3 (N), la carga del electrón ($e = 4.083 \times 10^{-10}$) en unidades esu por sus siglas en inglés **e**lectrostatic **u**nit, la corrección del índice de refracción (χ_{DE}) del sitio por contribución DE del sitio, ver ecuación (14), y la multiplicidad $2J + 1$ del nivel basal del ión de TR^{3+} , J . La concentración de iones N y el índice de refracción n , son determinados experimentalmente.

Las intensidades calculadas por DE se obtienen con la expresión [26]:

$$S_{cal} = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t | \langle f^N J || U_t || f^N J' \rangle |^2 \dots (11)$$

donde e es la carga del electrón en unidades esu, $| \langle || U_t || \rangle |^2$ son cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos con U_t operador tensorial unitario, J y J' son los estados inicial y

final de la transición, y Ω_t , ($t = 2, 4$ y 6) son los parámetros JO. Los valores de los $|\langle \| U_t \| \rangle|^2$ se encuentran reportados en la literatura para cada ión ya que, debido al “apantallamiento” de la capa $4f$, varían ligeramente de matriz a matriz. Los $|\langle \| U_t \| \rangle|^2$ son obtenidos al resolver las integrales radiales que aparecen en el cálculo de los valores esperados de las fuerzas del oscilador DE con las funciones de onda del Hamiltoniano H_S (8). Los $|\langle \| U_t \| \rangle|^2$ considerados en el presente trabajo para los iones de Nd^{3+} , son los reportados por Kaminskii [27].

La fuerza del oscilador experimental es determinada a partir del espectro de absorción con la siguiente expresión [26]:

$$f_{exp} = \frac{4\epsilon_0 m_e c^2}{N e^2 \lambda^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda \dots\dots (12)$$

La fuerza del oscilador teórica por DE, f_{cal} , se calcula con la expresión [26]:

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h\lambda} \frac{1}{2J+1} \chi_{DE} * \frac{S_{cal}}{e^2} \dots\dots (13)$$

donde m_e es la masa del electrón, λ es la longitud de onda (baricentro o pico) de la transición, y χ_{DE} es el factor de corrección por CL calculado con la expresión [26]:

$$\chi_{DE} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \dots\dots (14)$$

Las intensidades calculadas (11) y las fuerzas el oscilador por DE (13), dependen fuertemente del entorno químico a través de los elementos de matriz doblemente reducidos derivados de las integrales radiales de interacción. Aunque débiles y escasas, las contribuciones por DM a la intensidad de las transiciones $4f - 4f$ de absorción que pudieran presentarse, deben ser calculadas si las siguientes reglas de selección lo permiten [28]:

$$\Delta S = 0; \quad \Delta L = 0; \quad \Delta J = 0, \pm 1; \quad J = 0 \leftrightarrow J' = 0; \quad \textit{Prohibida} \dots\dots (15)$$

La intensidad de transición por contribución DM es obtenida con [26]:

$$S_{DM} = \left[\frac{eh}{4\pi m_e c} \right]^2 | \langle f^N J \| L + 2S \| f^N J' \rangle |^2 \dots\dots (16)$$

donde $L + 2S$ es el operador DM y $|\langle f^N J \| L + 2S \| f^N J' \rangle|^2$ son los cuadrados de los elementos de matriz para transiciones por DM susceptibles de ser calculados con las ecuaciones (10), (11), (12) y (13) de la referencia [28].

La fuerza del oscilador DM de la transición se obtiene utilizando la expresión [26]:

$$f_{DM} = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h\lambda} \frac{1}{2J+1} \chi_{DM} * \frac{S_{DM}}{e^2} \dots\dots(17)$$

donde λ es la longitud de onda (pico o baricentro) y χ_{DM} es el factor de corrección por CL al índice de refracción n por contribución DM. El parámetro espectroscópico χ_{DM} para transiciones de absorción considerando un material isotrópico es [26]:

$$\chi_{DM} = n \dots\dots(18)$$

Las S_{DM} y las f_{DM} son debidas al Acoplamiento SO entre electrones $4f$ por lo que son independientes del entorno químico [29]. En el caso de transiciones de absorción, las S_{exp} (9) y las f_{exp} (12) pueden contener contribución DM al ser permitidas por las reglas de selección [28], por lo que las intensidades S_{DM} (16) y fuerzas del oscilador f_{DM} (17) deben de ser sustraídas ya que la Teoría JO considera sólo transiciones de tipo DE para su ajuste.

3.4.2 Parámetros espectroscópicos de emisión

Para determinar los parámetros espectroscópicos de emisión del ión de TR^{3+} , se deben de calcular las probabilidades de emisión radiativa por DE y DM, éstas últimas si las reglas de selección lo permiten (15).

La probabilidad de emisión radiativa por DE desde un estado inicial J hacia un estado final J' se calcula con la expresión, ver **Anexo I** [11]:

$$A_{DE} (J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4}{3h\lambda^3(2J+1)} \chi_{DE} * S_{cal} \dots \dots (19)$$

En tanto que, la probabilidad de transición radiativa por DM se obtiene con la expresión:

$$A_{DM} (J \rightarrow J') = \frac{2\pi n^2 e^2}{m_e c \lambda^2 \epsilon_0} f_{DM} \dots \dots (20)$$

La probabilidad de transición radiativa total de una transición específica es la suma de ambas probabilidades (19) y (20) [26]:

$$A (J \rightarrow J') = A_{DE} + A_{DM} \dots \dots (21)$$

La distribución de la intensidad de la fluorescencia la estima el coeficiente de distribución de fluorescencia β desde un estado inicial J hacia los posibles estados finales J' y se obtiene como el cociente de la probabilidad de emisión radiativa para una transición particular $J \rightarrow J'$ entre la probabilidad de transición radiativa total desde el estado inicial J (21) [30]:

$$\beta_{JJ'} = \frac{A (J \rightarrow J')}{\sum_{J'} A (J \rightarrow J')} \dots \dots (22)$$

La vida media radiativa del nivel emisor J es el tiempo que le toma a un electrón en un estado excitado antes de decaer por lo que es el recíproco de la probabilidad de transición radiativa total (21) [26]:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{J'} A (J \rightarrow J')} \dots \dots (23)$$

Finalmente, con los valores de las vidas medias radiativa (τ_{rad}) y experimental (τ_{exp}) se calcula la eficiencia cuántica η de la transición como la razón [26]:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \dots\dots (24)$$

Bibliografía

- [1] Eisberg, R y Resnick, R. (1976) Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei and particles. 2^a edición, Jonh Wiley and Sons. USA.
- [2] Van Vleck, J.H., The puzzle of rare-earth spectra in solids, Chem. Phys., (1937) 67 – 80.
- [3] Broer, L.F.J., Gorter, C.J., y Hoogschangen, J., On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions, Physica XI, (1945) 231 – 249.
- [4] Racah, G., Theory of complex spectra II, Phys. Rev., 62 (1942) 438 – 462.
- [5] Racah, G., Theory of complex spectra III, Phys. Rev., 63 (9) (1943) 367 – 382.
- [6] Racah, G., Theory of complex spectra IV, Phys. Rev., 76 (9) (1949) 1352 – 1365.
- [7] Condon, E.U. y Shortley, G.H. (1959) The theory of atomic spectra. 5^a edición, Cambridge Univ. Press. New York. USA.
- [8] Ofelt, G.S., Intensities of cristal spectra of rare-earth ions, The journal of chemical physics, 37 (3) (1962) 511 – 520.
- [9] Judd, B.R., Optical absorption intensities of rare-earth ions, Physical review, 127 (3) (1962) 750 – 761.
- [10] Walsh, B.M., Judd-Ofelt theory: principles and practices, B. Di Bartolo and O. Forte (eds.), Advances in spectroscopy for lasers and sensing, Springer Verlag, (2006) 403 – 433.
- [11] Hübner, S. (1978) Optical spectra of transparent rare earth compounds. Academic Press. New York, USA.
- [12] Phillips, A.C. (2003) Introduction to quantum mechanics. Jonh Wiley and Sons. USA.

- [13] De la Peña, L. (2014) Introducción a la mecánica cuántica. 1ª edición, Fondo de cultura económica. México.
- [14] Burkhardt, C.E. y Leventhal, J.J. (2006) Topics in atomic physics. Springer. USA.
- [15] Fernández, F.M. (2000) Introduction to perturbation theory in quantum mechanics. CRC Press. USA.
- [16] Bünzli, J.G. y Eliseeva, S.V., Basic of lanthanide photophysics, Springer Ser Fluoresc, (2011) 1 – 45.
- [17] Foot, C.J. (2005) Atomic physics. Oxford master series in physics. 1ª edición, Oxford University Press Inc. New York, USA.
- [18] Sutton, D. (1975) Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición. Reverte. España.
- [19] Ballhausen, C.J. (1962) Introduction to ligand field theory. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, USA.
- [20] Mckelvey, J. (1989) Física del estado sólido y de semiconductores. Limusa. México.
- [21] Kittel, C. (1995) Introducción a la física del estado sólido. 3ª edición, Reverté. Barcelona, España.
- [22] Müller, U. (2013) Symmetry relationships between crystal structures: applications of crystallographic group theory in crystal chemistry. 1a edición, Oxford University Press. Alemania.
- [23] Peacock, R.D., The intensities of lanthanide $f \rightarrow f$ transitions, Springer, (1974) 83 – 122.
- [24] Tanabe, S., Ohyagi, T., Soga, N y Hanada, T., Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er^{3+} ions in alkali-metal borate glasses, Physical review, Vol. 46, No. 6 (1992) 3305 – 3310.
- [25] Huang, F., Liu, X., Hu, L. y Chen, D. Spectroscopic properties and energy transfer parameters of Er^{3+} doped fluorozirconate and oxyfluoroaluminate glasses, Sci. Rep., Vol. 4 (2014) 5053.
- [26] Amin, J., Dussardier, B., Schweizer, T. y Hempstead, M. Spectroscopic analysis of Er^{3+} transitions in lithium niobate, Elsevier, Journal of luminescence 69 (1996) 17 – 26.

- [27] Kaminskii, A.A. (1996) Intensity of radiative transitions of Ln³⁺ activators in insulating laser crystals. USA.
- [28] Carnall, W.T., Fields, P.R. y Wybourne, B.G. Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+} , J. Chem. Phys., Vol. 42, No. 11 (1965) 3797 – 3806.
- [29] Tanabe, S. Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass, Elsevier, Journal of non-crystalline solids, 259 (1999) 1 – 9.
- [30] Sardar, D.K. Spectroscopic properties of Nd^{3+} in CaF_2 , R. C. Velarde-Montecinos, and S. Vizcarra, Phys. Stat. Sol. (a), 136 (1993) 555.

Capítulo 4

Luminiscencia de los iones de TR^{3+}

Introducción

Existen diversas formas de producción de luz [1,2]. En particular, los materiales con la propiedad de emitir luz son llamados materiales luminiscentes. Estos materiales pueden ser naturales o procesados y la clasificación primaria está asociada con el tiempo en que la emisión es claramente observada. En los materiales fluorescentes la luz se produce y dura un tiempo de entre 10^{-6} y 10^{-12} s. En los materiales fosforescentes la emisión puede ser sostenida incluso varios segundos [1]. Una de las formas de producción de luz en los materiales, es por medio de una perturbación con radiación electromagnética (fotoluminiscencia). Como se muestra en la **Figura 1**, el espectro de radiación electromagnética comprende ondas electromagnéticas que van desde los rayos gamma (10^{-5} nm) de origen nuclear, hasta ondas de radio (10^9 nm) abarcando la zona óptica que se despliega desde los 400 nm hasta 800 nm [3]. En particular, los iones de TR^{3+} han sido ampliamente utilizados para activar eficientes procesos de luminiscencia (absorción, excitación y fluorescencia) en materiales sólidos y en solución básicamente por interacción de radiación electromagnética desde el próximo ultravioleta (PUV) hasta el cercano infrarrojo (CIR) pasando por el visible (Vis). En el caso de materiales sólidos, la eficiencia de la fluorescencia de los iones de TR^{3+} puede atenuarse por procesos no radiativos por la generación de fonones. Tal situación ha promovido el diseño de diversas composiciones de matrices anfitrionas para los iones de TR^{3+} de baja carga térmica que intensifiquen la respuesta no lineal.

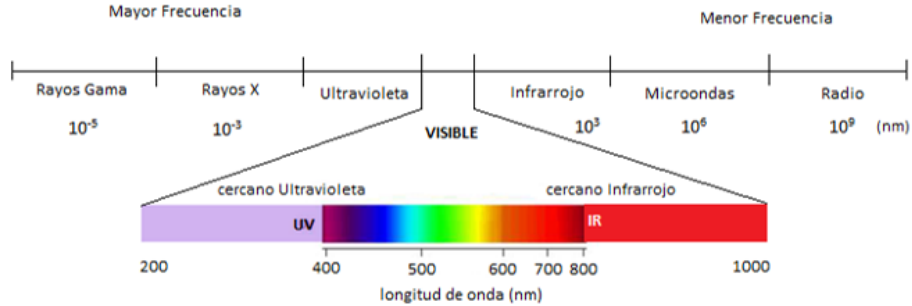


Figura 1. Espectro de radiación electromagnética y región óptica.

4.1 *Luminiscencia de iones de TR^{3+}*

El cuanto de energía electromagnética es el fotón el cual es una “cuasi-partícula” carente de carga y masa. En particular, los fotones en el rango óptico pueden impulsar transiciones entre los niveles electrónicos de los iones de TR^{3+} en condiciones de resonancia, dando origen a los procesos radiativos de absorción, excitación y emisión acompañados siempre de procesos de desexcitación no-radiativos que atenúan la intensidad de la fluorescencia.

La energía del fotón está definida por la ecuación de Planck:

$$E = h\nu = \frac{h\lambda}{c} \dots\dots(1)$$

y su momento por:

$$\rho = \frac{h}{\lambda} \dots\dots(2)$$

donde λ es la longitud de onda, ν es la frecuencia de oscilación del campo eléctrico E de la radiación incidente, c es la velocidad de la luz, y h es la constante de Planck.

Como ya se ha mencionado, los iones de TR^{3+} son iones ópticos que pueden ser activados por medios fotoluminiscentes con energías resonantes E , ver ecuación (1), entre el estado basal y los estados excitados propios del sistema en tiempos promedio de $\sim 10^{-8}$ s. Los iones de TR^{3+} son incorporados en matrices sólidas como iones dopantes para no afectar la eficiencia de la fluorescencia por transferencia de energía no radiativa entre sitios [2,4]. La observación de los procesos

radiativos de absorción, excitación y fluorescencia de banda ancha de los iones de TR^{3+} , precisa de una matriz con un bandgap lo suficientemente amplio para la observación de un mayor número de transiciones de absorción.

Las bandas en los espectros luminiscentes (absorción, emisión y excitación) de los iones de TR^{3+} presentan un perfil afilado semejante a las que se observan en los espectros atómicos a diferencia de las transiciones interconfiguracionales como $4f - 5d$ que se despliegan más anchas. Como se mencionó en el Capítulo 3, para romper la degeneración de los estados $4f$ se necesita la pérdida centrosimétrica de los sitios dando origen a la estructura hiperfina de niveles de los iones de TR^{3+} entre los cuales ocurren las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ generadoras de luminiscencia. Como se ha referido en la sección 3.3, el desdoblamiento de niveles de la capa $4f$ es debido al entorno químico, sin embargo, sus energías prácticamente no varían de matriz a matriz como consecuencia del “apantallamiento” de la capa $4f$ por capas más externas llenas o parcialmente llenas que definen una interacción de campo débil con la radiación de bombeo.

Como los parámetros espectroscópicos del ión de TR^{3+} pueden modularse dependiendo de las propiedades estructurales del medio que los aloja, existen varias posibilidades de mejorar la respuesta fluorescente de los iones de TR^{3+} como son:

- El codopamiento o tridopamiento con otros iones de TR^{3+} o inclusive con un ión óptico metálico para sensibilizar la absorción por transferencia de energía interiónica y así lograr una mayor eficiencia cuántica del ión activador de TR^{3+} [5,6].
- El diseño de matrices con propiedades estructurales de alto índice de refracción y que puedan minimizar la carga térmica del material generada por decaimientos no radiativos, ver sección 4.2.
- La variación de concentración de los iones dopantes y/o reactivos formadores de red [7,8].
- La incorporación de modificadores estructurales de red [9].

Por ejemplo, en los materiales amorfos la eficiencia de absorción es alta debido a la presencia de multisitios no equivalentes, sin embargo, esta condición estructural no garantiza una adecuada eficiencia cuántica del nivel con posibilidad de acción láser del ión de TR^{3+} ya que el proceso de emisión presenta siempre disipación de energía en forma de calor que reduce el número de fotones

de emisión respecto al número de los absorbidos situación verificada en el espectro de emisión por un corrimiento hacia menores energías conocido como corrimiento hacia el rojo o corrimiento Stokes el cual se aborda en la sección 4.3. La cuantificación de pérdida de energía de emisión define la eficiencia cuántica del ión ópticamente activo mediante la razón:

$$\eta = \frac{\text{No. de fotones emitidos}}{\text{No. de fotones absorbidos}} \dots\dots(3)$$

Al respecto, los iones de TR³⁺ son iones ópticamente activos que se han destacado por exhibir una buena eficiencia cuántica útil en el desarrollo de láseres de estado sólido de diversas longitudes de onda y regímenes de operación cuidando la composición del material que los aloja.

4.2 Procesos radiativos y no radiativos

Los iones de TR³⁺ son sistemas cuánticos que despliegan un elevado número de estados electrónicos (E_1, E_2, \dots, E_n) que favorecen la excitación y emisión a diversas longitudes de onda. En general, las transiciones de decaimiento o desexcitación pueden ser radiativas o no radiativas. Las desexcitaciones no radiativas en matrices sólidas consisten en decaimientos entre estados vibracionales de frecuencias próximas a los estados electrónicos de los iones de TR³⁺, condición de equilibrio térmico entre niveles Stark. Como consecuencia la energía de emisión puede ser disipada parcial o completamente por generación de cuantos de energía vibracional o fonones.

Estos estados vibracionales se originan debido a que los iones se encuentran vibrando en una posición de equilibrio promedio a una temperatura dada en ausencia de una perturbación electromagnética. Cuando se acciona la radiación de bombeo, se inducen dipolos eléctricos al interior del sitio generando desplazamientos de cargas efectivas negativas y positivas las cuales tienden a oscilar a la frecuencia de la perturbación permitiendo la mezcla de estados por acoplamiento vibracional ión-red que habilita las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$. Tal situación genera un excedente de fonones que la aproximación Born-Oppenheimer [10,11] explica partiendo de una separación de las coordenadas nucleares y electrónicas basada en la diferencia de masas y velocidades de las partículas elementales. Como los electrones presentan una masa dos órdenes de magnitud menor a la de las partículas nucleares, éstos son más rápidos. Como puede inferirse, el fenómeno podría violar la Ley de Conservación de la Energía y en particular, el Principio de Conservación del Momento Lineal. Sin embargo, en compensación a la gran inercia que presentan

los núcleos, se “crean” cuantos de energía vibracional o fonones en la matriz, de energías cercanas a aquéllas de los niveles electrónicos del ión de TR^{3+} , por lo que las vibraciones son denominadas vibraciones ópticas. La aproximación Born-Oppenheimer [10,11] está considerada en el potencial del campo ligando V_{CL} , ver sección 3.3, y se puede escribir como el producto de la parte electrónica ψ_e y la parte vibracional ψ_v :

$$\psi_{CL} = \psi_e * \psi_v \dots \dots (4)$$

Los estados vibracionales definen el ancho de banda de las transiciones ópticas del ión de TR^{3+} como puede apreciarse en la **Figura 2**.

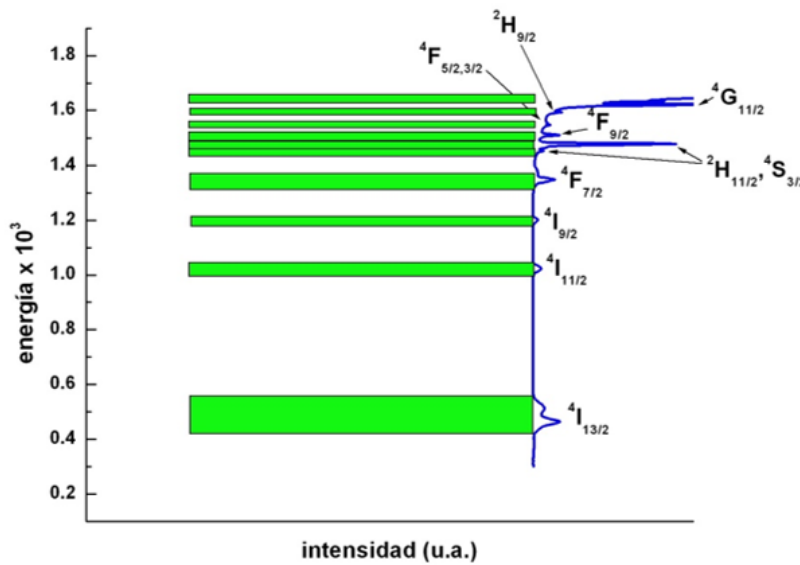


Figura 2. Correspondencia entre el espectro de absorción del ión Er^{3+} (línea azul) y la extensión de los anchos de las bandas (rectángulos verdes) en un vidrio borosilicato.

Para explicar la dinámica de los decaimientos radiativos y no radiativos, se hace uso de la **Figura 3** donde aparecen esquematizados un estado fundamental S_0 con energía E_0 , y un primer estado excitado S_1 de energía E_1 de un sistema arbitrario para un ión de TR^{3+} a temperatura ambiente a manera de ejemplo. En esa figura se pueden distinguir la presencia de estados vibracionales (V_i con $i = 0, 1, 2, \dots, n$) para el estado fundamental S_0 y estados vibracionales (V_j con $j = 0, 1, 2, \dots, m$) para el primer estado excitado S_1 adyacentes a los niveles electrónicos. La **Figura 3** también muestra el proceso de excitación de los electrones del ión de TR^{3+} con radiación de bombeo de energía $|E_1 - E_0|$ desde su estado fundamental S_0 hacia el estado S_1 . Como se aprecia en la **Figura 3**, la energía $|E_1 - E_0|$ no siempre es estrictamente resonante con la energía del intervalo entre los niveles electrónicos S_0 y S_1 debido a la presencia de los estados vibracionales V_i , por

arriba de S_0 , y los estados vibracionales V_j , circundantes al estado excitado S_1 . En consecuencia, la excitación de electrones puede accionarse con energías cercanas a la energía resonante $|E_1 - E_0|$ y las emisiones se producirán después de una cascada de decaimientos entre estados vibracionales V_j del estado S_1 hasta llegar al más bajo V_0 , desde donde se produce la transición radiativa hacia alguno de los posibles niveles vibracionales V_i del estado basal S_0 para finalmente decaer hacia el mínimo de ellos, V_0 , lográndose así la recuperación de estabilidad del sistema [1,13]. Como se puede notar en este esquema arbitrario de transiciones que muestra la **Figura 3**, la diferencia de energía de excitación $|E_1 - E_0|$ es mayor que cualquiera de las energías de emisión [1,12]. Mientras que los decaimientos no radiativos generan fonones que provocan el calentamiento del material, situación que atenúa la fluorescencia de los iones ópticamente activos. En el caso de que la producción de fonones sea muy elevada, puede producirse un daño irreversible en el medio de ganancia y la fluorescencia puede ser aniquilada por completo. Por tanto, es de suma importancia explorar con matrices que generen una producción moderada de fonones que no compitan fuertemente con la producción de fotones en los procesos de desexcitación de los electrones de los iones de TR^{3+} .

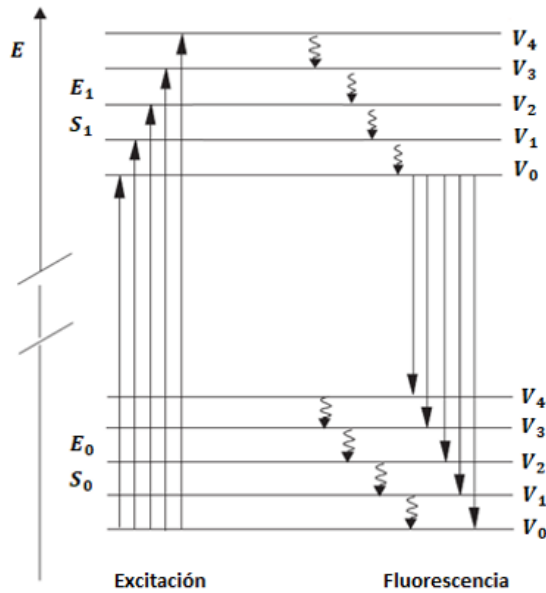


Figura 3. Diagrama arbitrario de energías y esquema de posibles transiciones radiativas ($\uparrow\downarrow$) y no radiativas (\rightsquigarrow) entre el estado basal E_0 el estado excitado y E_1 . Imagen modificada de la referencia [13].

Opcionalmente, se puede probar con otras condiciones experimentales para el registro de las transiciones electrónicas del material fluorescente como por ejemplo, la técnica de espectroscopía luminiscente a baja temperatura que inhibe fuertemente la producción de fonones debilitando la carga térmica del medio. En los materiales cristalinos, la producción de niveles vibracionales a temperatura ambiente es menor que en los materiales amorfos, consecuentemente, las bandas luminiscentes de los iones de TR³⁺ exhiben anchos más angostos [14]. A pesar de la presencia de niveles vibracionales en las matrices sólidas los anchos de banda de las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ de los iones de TR³⁺ en medios cristalinos o amorfos son aún más angostos que los desplegados por iones metálicos ópticamente activos, por lo que sus emisiones son aproximadamente monocromáticas. Actualmente, los materiales amorfos se han destacado como matrices idóneas para la producción de láseres de pulsos ultracortos de iones de TR³⁺ debido a una severa pérdida centrosimétrica de los sitios que intensifica la respuesta óptica no lineal, pero sobre todo por la mayor amplitud de los anchos de banda de emisión que incrementa la energía de emisión al transformar las unidades de longitud de onda, λ , al espacio de frecuencias, ν , de acuerdo a:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \dots\dots (5)$$

4.3 *Corrimiento Stokes y anti-Stokes*

En los procesos de decaimiento de iones ópticamente activos en sólidos, el Corrimiento hacia el rojo o Corrimiento Stokes [2], es el más probable de suceder. Este fenómeno se distingue, como ya se ha mencionado en la sección previa, porque el fotón emitido es de menor energía que la del fotón de bombeo debido a decaimientos fonónicos entre niveles vibracionales desde el estado emisor, con frecuencia dada por:

$$\nu = \frac{|E_{inicial} - E_{final}|}{h} \dots\dots (6)$$

donde la diferencia de energías $|E_{inicial} - E_{final}|$ define los niveles implicados en la transición de desexcitación del ión de TR³⁺. La **Figura 4** presenta un ejemplo de corrimiento Stokes después de una absorción con $E_{exc} > E_{em}$, donde también se muestra el ancho efectivo (FWHM, Full Width at Half Maximum) de la banda de emisión, ver **Figura 4**, situado aproximadamente a la mitad de su intensidad [15]. El desplazamiento de la longitud de onda se determina de la diferencia de energía entre el pico de excitación y el pico de emisión.

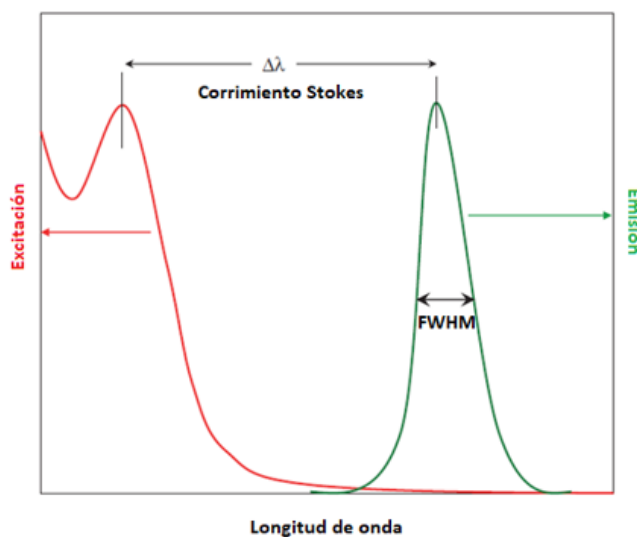


Figura 4. Corrimiento Stokes entre los picos de las bandas de excitación y de emisión. Imagen modificada de la referencia [15].

También puede ocurrir el caso contrario cuando el fotón de emisión tiene una energía más alta que la del fotón de bombeo, en cuyo caso se presentará un Corrimiento anti-Stokes por aniquilación de fonones confirmándose que $E_{exc} < E_{em}$. En particular, el proceso “up-conversion” es un fenómeno que promueve el Corrimiento anti-Stokes debido a la riqueza de niveles electrónicos resonantes entre sí que exhiben los iones de TR^{3+} , por tanto, la conversión de baja energía fotónica de bombeo en alta energía de fluorescencia es viable por mecanismos de reabsorción secuencial de la radiación de bombeo entre niveles excitados [16]. El Corrimiento anti-Stokes es un proceso de absorción de fonones por la red por medio del cual se puede realizar el enfriamiento óptico en medios sólidos [17].

Bibliografía

- [1] Shinde, K.N., Dhoble, S.J., Swart, H.C. y Park, K. (2012) Vol. 174 Springer Series in Materials Science. Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting. Springer. USA.
- [2] Ronda C. (2008) Luminescence from theory to applications. Wiley-vch Verlag GmbH y Co. KGaA, Weinheim. Alemania.
- [3] Hecht, E. (2000) Óptica. 3ª edición, Addison Wesley Iberoamericana. España.
- [4] Förster, Th. Transfer mechanisms of electronic excitation energy. Radiation research supplement Vol. 2 (1960) 326 – 339.
- [5] Lin, H., Yue-Bun, E., Wang, X. y Liu, X., Intense visible fluorescence and energy transfer in Dy^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} and Eu^{3+} doped rare-earth borate glasses, Journal of Alloys and Compounds, No. 390 (2005) 197 – 201.
- [6] Paulose, P.I., Jose, G., Thomas, V., Unnikrishnan, N.V. y Warriar, M.K.R., Sensitized fluorescence of Ce^{3+}/Mn^{2+} system in phosphate glass, Journal of Physics and Chemistry of Solids, No. 64 (2003) 841 – 846.
- [7] Xiuzhen, X., y Bing, Y., Solid state synthesis and photoluminescence of $Sr_3Y(P_xV_{1-x}O_4)_3:Eu^{3+}$ submicrocrystalline rod, Bull. Mater. Sci., Vol. 35, No. 4 (2012) 617 – 621.
- [8] Zych, E., Concentration dependence of energy transfer between Eu^{3+} ions occupying two symmetry sites in Lu_2O_3 , J. Phys.: Condens. Matter, No. 14 (2002) 5637 – 5650.
- [9] Nabihah, Y., Krishna, G., y Firdaus, O., Modified absorption attributes of neodymium doped magnesium-zinc-sulfophosphate glass, Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences Vol. 13, No. 3 (2017) 258 – 262.

- [10] Hüfner, S. (1978) Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds. Academic Press. New York, USA.
- [11] Domcke, W., Yarkony, D.R. y Koppel, H. (2004) Advanced Series in Physical Chemistry 15. Conical Intersections Electronic Structure, Dynamics y Spectroscopy. World Scientific Publishing. USA.
- [12] Malacara, D. (1989) Óptica básica. Fondo de Cultura Económica. México.
- [13] Rouessac, F. y Rouessac, A. (1994) Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques. 2ª edición, John Wiley & Sons. Francia.
- [14] Dieke, G.H. (1968) Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. John Wiley & Sons. E.U.
- [15] Kitai, A. (2008) Luminescent materials and applications. John Wiley & Sons. Canadá.
- [16] Lira, A. y Mayorga, M., Luminiscencia up-convertida de iones TR^{3+} . Rev. Mex. Fis. 57 (2011) 114 – 118.
- [17] Sheik-Bahae, M y Epstein, R.I., Laser cooling of solids, Laser & Photon, Rev. 3, No. 1–2, (2009) 67 – 84.

Capítulo 5

Espectroscopía óptica e instrumentación

Introducción

La investigación de las capacidades radiativas de los iones de TR^{3+} en materiales sólidos de amplio bandgap, ha impulsado impactantes avances en tecnología fotónica al generar múltiples aplicaciones de demanda actual. Por tal motivo, el presente capítulo ofrece una breve descripción de las técnicas básicas de espectroscopía óptica: la espectroscopía de absorción, la espectroscopía de excitación y la espectroscopía de emisión, y la descripción de los equipos empleados en el registro de las transiciones radiativas que permiten la caracterización espectroscópica de los iones de TR^{3+} .

5.1 Técnicas de espectroscopía óptica

La espectroscopía es la rama de la física que permite el registro y cuantificación de la interacción radiación–materia. Como se sabe, las propiedades físicas y químicas de los materiales dependen fundamentalmente de su composición y estructura derivada. Tales propiedades pueden ser determinadas analizando los espectros generados por equipos que atienden a diversas técnicas espectroscópicas. La selección de la energía de interacción que ofrece cada una de las técnicas espectroscópicas se encuentra en función de la propiedad física de interés. Como ya se ha mencionado, la espectroscopía óptica para el análisis del comportamiento radiativo de los iones de TR^{3+} requiere de tres técnicas básicas, la espectroscopía de absorción, la espectroscopía de excitación y la espectroscopía de emisión dentro de la región PUV-Vis-CIR. En consecuencia, la adquisición de datos de absorción, excitación y fluorescencia se realiza con equipos como el espectrofotómetro

de doble haz, el espectrofluorímetro, y la espectroscopía láser¹. Estos equipos generan espectros luminiscentes (absorción, excitación y emisión) característicos de cada material.

Los dispositivos ópticos que componen a cada uno de estos equipos difieren poco en su configuración pero en general su funcionamiento atiende a los mismos principios. En particular, para la caracterización espectroscópica de los iones de TR^{3+} inmersos en diversos materiales debido a la Teoría JO, la espectroscopía de absorción es fundamental por lo que el espectrofotómetro es un equipo necesario. En tanto que el registro de la excitación y fluorescencia de los iones de TR^{3+} se realiza preferentemente con luz monocromática y coherente como fuente de bombeo. Sin embargo, el uso del espectrofluorímetro es adecuado para el registro de los espectros de excitación, emisión y vida media² para algunos de los iones de TR^{3+} como el Dy^{3+} . El espectrofotómetro y el espectrofluorímetro son equipos que utilizan lámparas como fuentes de bombeo con una amplia región espectral de observación y apropiada potencia.

En general, la espectroscopía óptica registra las energías de transición electrónica de los iones ópticamente activos en unidades de longitud de onda λ (nm) susceptibles de ser convertidas en unidades de frecuencia ν (s^{-1}) o número de onda $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) [1]. En cuanto a la intensidad de la fluorescencia, ésta debe ser convertida en unidades de coeficiente de absorción óptica (cm^{-1}). La precisión en la adquisición de datos queda definida por el “paso” del registro del intervalo espectral por unidad de tiempo o “barrido espectral”.

5.2 *Espectroscopía de Absorción*

La espectroscopía de absorción se basa en la medida de la atenuación que sufre un haz de luz al transmitirse dentro del material [2]. Esta atenuación se debe a una absorción de radiación por el medio que promueve a los electrones hacia niveles electrónicos excitados propios del sistema. Por

¹La espectroscopía láser es selectiva, más precisa y de mayor penetración que la espectroscopía de absorción ya que los procesos radiativos pueden realizarse con luz monocromática y coherente. El dispositivo experimental para usar esta técnica espectroscópica es más compleja requiriéndose de equipo experimental periférico externo a la fuente láser.

²El espectrofluorímetro usa tiempos de retraso o “delays” que “esperan” hasta lograr una adecuada inversión de población para la observación del decaimiento. Sin embargo, el registro de vidas medias de niveles emisores requiere básicamente del uso de luz láser pulsada [1] cuando la potencia del espectrofluorímetro es insuficiente.

consiguiente, entre más grande sea la trayectoria óptica, una mayor atenuación se presentará. La espectroscopía óptica de absorción se realiza con un equipo llamado espectrofotómetro de doble haz, como ya se ha mencionado, el cual registra la transición inducida en el sitio óptico por la radiación de bombeo dentro de la región espectral PUV-Vis-CIR (200 – 2000 nm) formándose un espectro constituido por diversas bandas de absorción que muestra la naturaleza discreta del sistema. El espectro de absorción es característico del ión, átomo o molécula particular.

5.2.1 *Espectrofotómetro*

Básicamente un espectrofotómetro de doble haz está diseñado con la implementación de cinco módulos principales: (1) la fuente de luz, (2) el monocromador que constituye la sección óptica de selección de longitud de onda o “barrido espectral”, (3) el compartimiento de la muestra, (4) el sistema de detección y (5) el sistema de lectura digital que permite desplegar los resultados en un espectro. Los dispositivos componentes son mostrados en la **Figura 1** y su descripción operativa puede consultarse en el **Anexo II**. El espectrofotómetro de doble haz se basa en el uso de un divisor de haz para dirigir alternativamente el haz de luz incidente a través de la muestra (haz transmitido) y el haz de luz de referencia (haz incidente). Esto permite que el sistema detector compuesto por dos diodos, compare las dos intensidades de radiación simultáneamente.

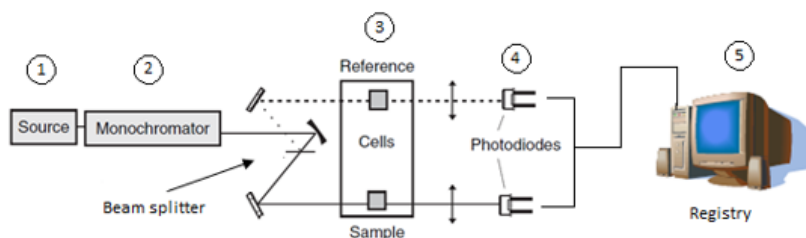


Figura 1. Estructura interna de un espectrofotómetro de doble haz. Imagen modificada de la referencia [2].

5.2.2 Espectro de absorción

Para obtener un espectro de absorción óptica se coloca la muestra en la línea de paso del haz de luz de las lámparas excitadoras en el espectrofotómetro de doble haz, el equipo compara la intensidad de la luz (I) transmitida con la intensidad de la luz incidente (I_0) la cual actúa como haz de referencia. Las intensidades de absorción de las bandas indican la densidad óptica (DO) del nivel excitado la cual es proporcional al número de fotones absorbidos de la radiación de bombeo por unidad de trayectoria óptica. En particular, el coeficiente de absorción óptica (CAO) indicado por α , es la absorción de radiación electromagnética por un material específico en función de la trayectoria óptica en forma diferencial dx para asegurar continuidad:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I \dots\dots (1)$$

La solución a la ecuación (1) es:

$$I = I_0 e^{(-\alpha x)} \dots\dots (2)$$

indicando que la intensidad de la radiación incidente es atenuada de forma exponencial. Tomando logaritmo natural (\ln) a ambos lados de la ecuación (2) se obtiene la ley de Beer-Lambert [3]:

$$\ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \alpha x \dots\dots (3)$$

donde x es la trayectoria óptica efectiva. La cantidad de fotones absorbidos por el material es cuantificada directamente en el espectrofotómetro en unidades de densidad óptica (DO) o absorbancia (A), la cual es una medida de la atenuación del haz transmitido basada en la comparación de las intensidades de la luz absorbida (I) y la luz de referencia (I_0) en \log_{10} :

$$DO = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \dots\dots (4)$$

De las expresiones (3) y (4), el CAO puede determinarse asumiendo previamente que $\ln(10) = 2.303$:

$$\alpha = \frac{(2.303 * DO)}{x} \dots\dots (5)$$

Luego entonces, la eficiencia de absorción del material depende de que la mayoría de los iones ópticamente activos presentes en la trayectoria óptica efectiva x , absorban la radiación incidente. El parámetro que cuantifica la probabilidad de absorción de la muestra es la sección eficaz de absorción

σ_a y se encuentra en función del CAO y de la concentración de iones ópticos (N) presentes en el medio [3]:

$$\sigma_a = \frac{\alpha}{N} \dots \dots (6)$$

Los niveles Stark de los iones de TR^{3+} se ubican en la región de transparencia de la matriz o bandgap del material anfitrión, en consecuencia, el espectro de absorción permite observar los primeros estados excitados propios del sistema que el bandgap no enmascara. En particular, los materiales aislantes con una amplia región transparente a la radiación en el dominio óptico, son idóneos para la observación de un mayor número de niveles electrónicos de los iones de TR^{3+} .

Con el propósito de ejemplificar el proceso de absorción, en la **Figura 2** se muestran los espectros superpuestos de absorción del polímero TVE (tris(4-trifluoroviniloxy)phenyl ethane) sin dopar y dopado con iones de Er^{3+} , Er:TVE [4]. En esta figura se puede observar que las bandas de absorción de los iones de Er^{3+} en el polímero dopado se despliegan justamente en la región transparente del polímero TVE puro. Las longitudes de onda pico o baricentro de las bandas observadas revelan la energía de las transiciones ópticas desde el estado basal hacia diversos estados excitados del ión de Er^{3+} antes de que el borde de absorción del polímero (absorción intrínseca) las enmascare en la región espectral hacia el UV.

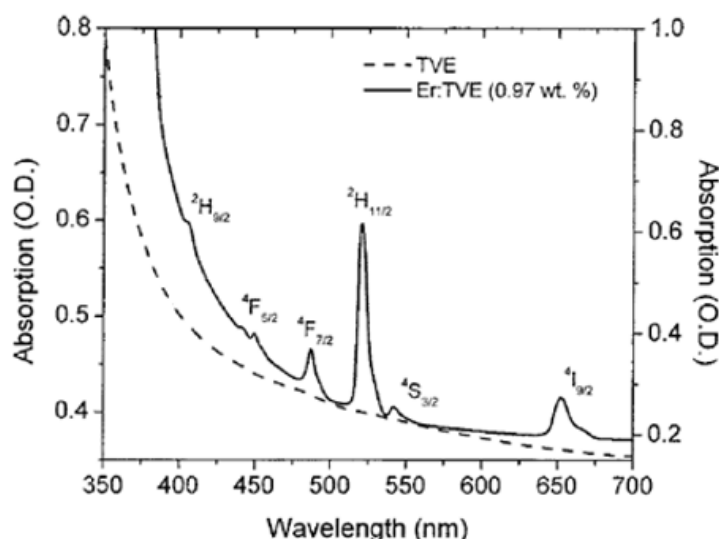


Figura 2. Espectros de absorción del polímero TVE puro (línea punteada) y el polímero TVE dopado (línea continua), Er:TVE. Imagen modificada de la referencia [4].

5.3 *Espectroscopía de Emisión y Excitación*

La espectroscopía de emisión consiste en registrar los decaimientos radiativos del ión ópticamente activo después del bombeo. El espectro de emisión despliega las bandas que identifican las transiciones involucradas en emisión [1]. En tanto que la espectroscopía de excitación permite identificar los niveles electrónicos posibles responsables de una emisión en particular mediante un barrido en una zona espectral de mayor energía.

Debido a la monocromaticidad y coherencia de la radiación láser, ésta impacta con una gran cantidad de fotones completamente resonantes con alguno de los niveles electrónicos del ión de TR^{3+} por lo que, no obstante el uso práctico del espectrofluorímetro, en sistemas de iones de TR^{3+} la espectroscopía de excitación preferentemente debe ser realizada con el uso de radiación selectiva de bombeo que proporciona la luz láser en lugar de la luz potente aunque dispersa de las lámparas. De hecho, el uso de fuentes de luz láser pulsada [1] es la requerida preferentemente en la medición del tiempo de decaimiento radiativo o vida media del nivel emisor.

5.3.1 *Espectrofluorímetro*

El espectrofluorímetro es un equipo que permite el registro tanto de espectros de emisión como de excitación de los iones ópticamente activos. El espectrofluorímetro, ver **Figura 3**, a diferencia del espectrofotómetro, requiere de dos monocromadores, uno para seleccionar longitudes de onda de excitación (λ_{exc}) y otro para seleccionar la región espectral o barrido donde se desplegarán las emisiones, o en su defecto, un monocromador para seleccionar la longitud de onda de emisión (λ_{em}) a monitorear y otro para seleccionar el barrido de excitación. La muestra a analizar se coloca entre los monocromadores y la fuente de excitación que es una lámpara de arco de xenón. De esta manera el espectrofluorímetro puede generar los espectros de excitación y emisión de la muestra.

Los dispositivos básicos de un espectrofluorímetro son: (1) una fuente de excitación, (2) dos monocromadores constituidos por una sección óptica de doble rejilla, uno de excitación y otro de emisión, (3) un porta-muestras, (4) un detector y (5) una unidad de procesamiento de señales para la observación de los espectros usando un software como interfaz. Los dispositivos básicos son mostrados en la **Figura 3** y su descripción operativa puede consultarse en el **Anexo II**.

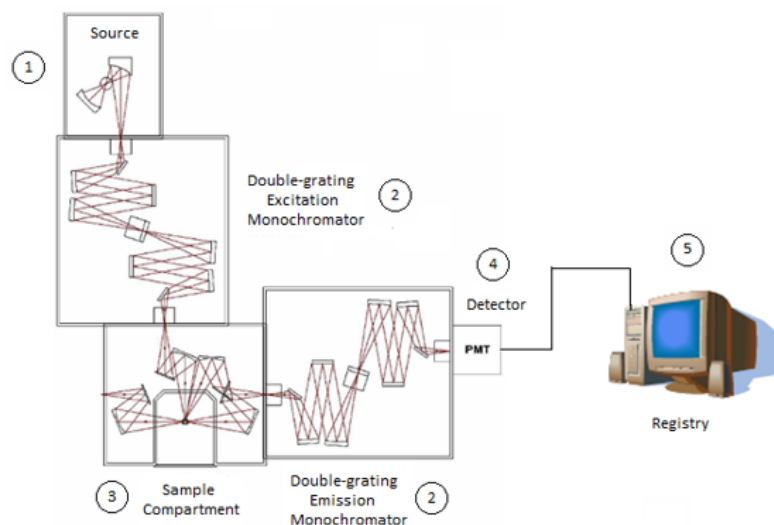


Figura 3. Estructura interna de un espectrofluorímetro. Imagen modificada de la referencia [6].

5.3.2 Espectros de excitación y emisión

Para obtener el espectro de emisión de una muestra de la cual se desconocen sus niveles energía, se procede a registrar un primer espectro de emisión. La luz irradiada por la fuente del espectrofluorímetro pasa inicialmente por el monocromador de excitación, el cual permite seleccionar una longitud de onda de excitación, λ_{exc} , arbitraria que induzca la fluorescencia en el material la cual es capturada por el monocromador de emisión en donde se selecciona una región de captura de más baja energía que la λ_{exc} por corrimiento Stokes [5]. En este primer intento, el espectro de emisión muestra bandas ruidosas y de gran amplitud en las que se observan “montados” en ellas picos diminutos. Para lograr mayor definición de las bandas de emisión del ión ópticamente activo, es necesario registrar un espectro de excitación seleccionando en el monocromador de emisión una longitud de onda correspondiente al pico que registró la mayor intensidad en el espectro de emisión, λ_{em}^{max} , indicando simultáneamente en el monocromador de excitación un barrido en una región espectral de mayor energía que λ_{em}^{max} . El espectro de excitación puede desplegarse también ruidoso con bandas poco definidas. De manera análoga al paso anterior, se considera la longitud de onda del pico de más alta intensidad del espectro de excitación (λ_{exc}^{max}) para volver a excitar a la muestra a esa longitud de onda y así obtener un segundo espectro de emisión. Ajustando de manera alternada el valor de la longitud de onda correspondiente a los máximos de intensidad de los picos de las bandas desplegadas en los espectros subsecuentes, es posible que se desplieguen espectros bien definidos de emisión y excitación que permitan la observación precisa de las bandas

asociadas a las transiciones entre los estados propios del ión ópticamente activo. Los espectros de emisión y excitación también permiten determinar la dinámica de transiciones del ión ópticamente activo.

El procedimiento para precisar los espectros de excitación y fluorescencia se puede resumir en los siguientes pasos:

1. Se registra el espectro de fluorescencia con una λ_{exc} arbitraria en el monocromador de excitación seleccionando una región arbitraria de emisión en el monocromador de emisión hacia el IR.
2. Se determina una λ_{em}^{max} .
3. Se fija la λ_{em}^{max} en el monocromador de emisión y se selecciona una región de más alta energía (hacia el UV) en el monocromador de excitación para monitorearla, registrándose el correspondiente espectro de excitación.
4. Se determina una λ_{exc}^{max} .
5. Nuevamente, el monocromador de excitación se ajusta a la nueva λ_{exc}^{max} para obtener un segundo espectro de emisión en la región seleccionada en el monocromador de emisión.

Para alcanzar definición en ambos espectros (excitación y emisión), los pasos del 1 al 5 deben ser repetidos de forma sistemática.

A manera de ejemplo se pueden observar en la **Figura 4** los espectros de emisión y excitación del complejo de europio-polímero $Eu(AP)_3(\text{tris}(5\text{-acrylamido-1,10-phenanthroline)europium})$ [7]. En los espectros de este polímero, se despliegan longitudes de onda pico máximas bien definidas. El espectro de emisión es observado hacia el IR por corrimiento Stokes [5], lado derecho de la **Figura 4** ($\sim 500 - 700$ nm). En oposición, el espectro de excitación revela las bandas cuyos picos corresponden a longitudes de onda de las transiciones desde el nivel basal hacia los niveles excitados del ión de Eu^{3+} ($\sim 400 - 300$ nm) posibles responsables de su fluorescencia y se despliega en una región espectral hacia el UV, es decir, al lado izquierdo de la emisión a monitorear centrada en $\lambda_{em} = 530$ nm.

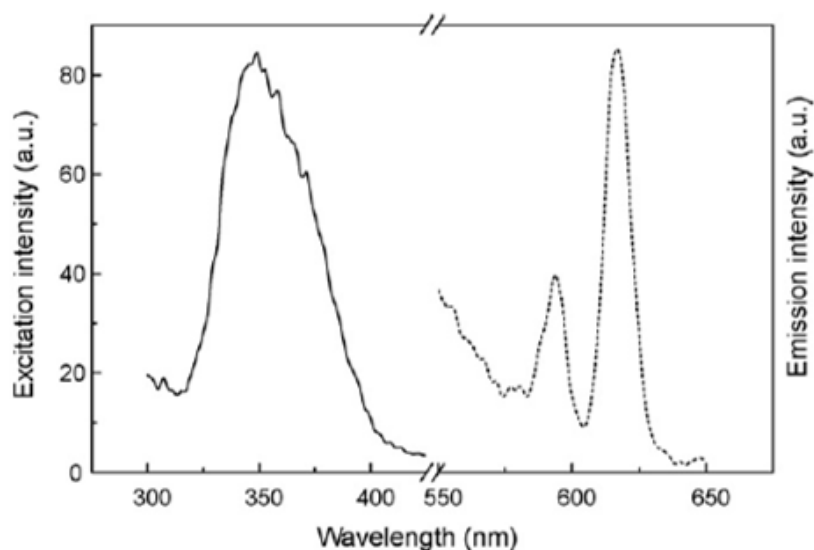


Figura 4. Espectros de excitación (—) y emisión (...) del complejo $\text{Eu}(\text{AP})_3$ [7].

5.3.3 Espectroscopía láser

Es obvio que las técnicas espectroscópicas son indispensables en la caracterización de las propiedades que exhiben los materiales. El avance en tecnología depende entonces, de una mayor precisión y eficiencia de los equipos espectroscópicos y las técnicas derivadas. En especial, la espectroscopía óptica se ha visto beneficiada con la introducción de la luz láser como fuente de bombeo debido a su alta penetración al mismo tiempo que induce una más intensa respuesta no lineal en los iones ópticamente activos.

La más alta definición en los espectros de emisión y excitación de los iones de TR^{3+} sólo puede alcanzarse por medio de la espectroscopía láser. La diferencia entre la espectroscopía láser y la espectroscopía óptica registrada con un espectrofluorímetro, es que sus componentes aparecen separados. Para realizar espectroscopía láser se requiere básicamente de los siguientes dispositivos periféricos: monocromador de doble haz para la selección de procesos de emisión o excitación, amplificador lock-in conectado a un cortador haz para sincronización de fase de la radiación de bombeo con la de la señal de salida, y el procesador de señales formado por el detector de estado sólido y fotomultiplicador para amplificación de la señal de salida, además del software de interfaz para lectura digital. El cortador de haz también permite el control del tiempo del pulso para la medición de vidas medias en conjunto con un osciloscopio. No olvidar que, debido a que la luz láser es un fenómeno que se produce fuera del equilibrio térmico, el dispositivo láser cuenta con un sistema de enfriamiento para que el medio de ganancia no sea dañado por la intensa carga térmica generada.

La *Figura 5* muestra el dispositivo experimental usado en el presente trabajo para la espectroscopía láser de los iones de Nd^{3+} en PAA, el cual tiene como fuente de bombeo principal un láser entonable de Titanio-Zafiro bombeado por un láser de Argón.

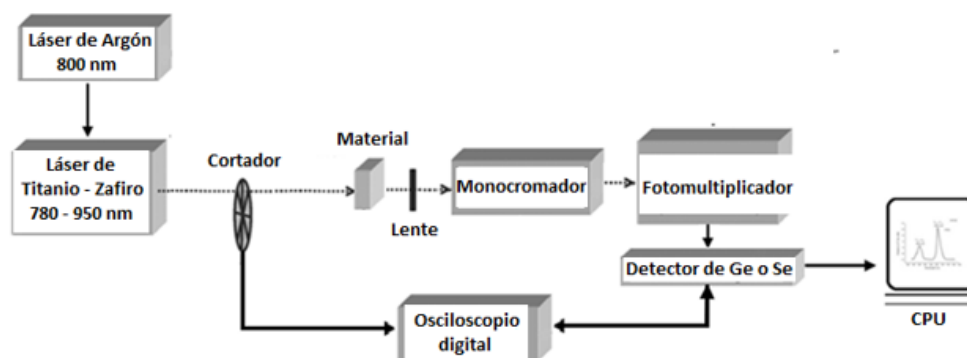


Figura 5. Dispositivo experimental para espectroscopía láser.

Bibliografía

- [1] Ronda C. (2008) Luminescence from theory to applications. Wiley-vch Verlag GmbH y Co. KGaA, Weinheim. Alemania.
- [2] Rouessac, F. y Rouessac, A. (1994) Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques. 2ª edición, John Wiley y Sons, Ltd. USA.
- [3] Sutton, D. (1975) Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición. Reverté. España.
- [4] Gordon, J. Ballato, J. Smith, D.W. y Jin, J., Optical properties of perfluorocyclobutyl polymers. III. Spectroscopic characterization of rare-earth-doped perfluorocyclobutyl polymers, Opt. Soc. Am., 22 (8) (2005) 1654 – 1659.
- [5] Kartik, N., Shinde, S.J., Dhoble, H.C., y Swart, Kyeongsoon Park., (2012), Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting. Springer. USA.
- [6] Fluorolog®-3 with FluorEssence Operation Manual, Horiba Instruments Incorporated (2014) U.S.A.
- [7] Xingyu, L. Yulin, H, Baoyan, W, y Zhixing, S., Synthesis and fluorescent properties of europium–polymer complexes containing 1,10-phenanthroline, Elsevier, 159 (2009) 1557 – 1562.

Capítulo 6

Resultados y Análisis

Introducción

Se sabe que el ión Nd^{3+} es uno de los iones de TR^{3+} más eficientes para amplificación óptica y actividad láser. En particular, su incorporación en medios vítreos ha favorecido la producción de luz láser de banda ancha en el IR por lo que han sido principalmente usados en la producción de diodos láser, fibra óptica para telecomunicación densa de banda ancha [1], y láseres compactos de estado sólido [2], además de una gran variedad de dispositivos optoelectrónicos [3] que apoyan la tecnología fotónica de nuestros días. Actualmente, se ha dado un impulso a la producción de materiales poliméricos dopados con Nd^{3+} ya que han mostrado ser excelentes amplificadores ópticos de banda ancha usados como guías de onda debido a la intensificación de sus propiedades no lineales atribuidas a la naturaleza amorfa de la matriz [4].

El capítulo presenta la caracterización espectroscópica de los iones de Nd^{3+} inmersos en el polímero PAA, material PAA: Nd^{3+} , a partir del análisis de los principales parámetros espectroscópicos de absorción y emisión calculados con los parámetros de intensidad JO, Ω_t , con $t = 2, 4$ y 6, para aplicaciones de luz láser de banda ancha en ~ 1064 nm. El valor determinado del parámetro JO Ω_2 ($24.92 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) en el sistema analizado, indica una alta pérdida centromisétrica de los sitios de Nd^{3+} , en tanto que, el valor del parámetro Ω_6 ($27.09 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) denota un muy fuerte acoplamiento ión-red que incrementó de manera importante la carga térmica en el material. En consecuencia, la intensidad de la fluorescencia de los iones ópticamente activos disminuyó la eficiencia láser de la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ de los iones de Nd^{3+} hasta 15.12%. Tal situación reveló que las propiedades estructurales de la matriz polimérica PAA no favorecen la emisión estimulada. Derivado de estos resultados se propone, en trabajos posteriores del grupo, adicionar al

polímero acrílico PAA un modificador estructural como el deuterio, flúor o cloro para favorecer las propiedades radiativas del ión de Nd^{3+} [5]. En el presente desarrollo se utilizan las longitudes de onda baricentro debido a la asimetría de las bandas observadas.

6.1 Hipótesis

La transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ($\sim 1.06 \mu\text{m}$) de los iones de Nd^{3+} en el material PAA puede ser, por sus propiedades espectroscópicas, emisión estimulada.

6.2 Desarrollo experimental

Se purificó 1 mol de ácido acrílico por destilación a presión reducida y fue disuelto en agua desionizada en proporción molar de 1:20. Se añadió a la solución mientras se agitaba, hidróxido de neodimio ($Nd(OH)_3$) e hidróxido de potasio (KOH). Una vez disueltos los hidróxidos, se agregó una cantidad de 10^{-3} mol % de persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$). La mezcla fue calentada de 65 – 70 °C durante 60 minutos, seguido se colocó en un recipiente de teflón para secarla a 120 °C a una presión reducida de 20 Torr. Se obtuvo una capa de polímero endurecido, la cual se pulverizó para finalmente termoformar discos de PAA con 3 mol % de Nd^{3+} de 120 – 130 °C, bajo una presión de $5 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$. El polímero fue cortado y pulido con calidad óptica para la realización de espectroscopía luminiscente. La concentración de iones de Nd^{3+} en el polímero PAA fue determinada con la densidad del material obtenida por Principio de Arquímedes. El índice de refracción fue registrado por un elipsómetro de longitud de onda fijo.

El espectro de absorción fue obtenido con un espectrofotómetro Varian modelo Cary 5. Los espectros de emisión se obtuvieron mediante la excitación de los iones de Nd^{3+} en PAA a 800 nm con un láser de onda continua de Ti:zafiro, Spectra Physics, modelo 3900, bombeado por un láser de Ar, Spectra Physics, modelo 2040E. La emisión de la muestra se dispersó con un monocromador SPEX 500 M y la señal se detectó con un fotomultiplicador enfriado modelo R5108. Mediante un cortador PAR EG & G modelo 196, se obtuvo la excitación pulsada requerida para las mediciones de vida media registradas con un osciloscopio digitalizador Le Croy modelo LT372. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Para más detalles de los instrumentos experimentales utilizados en los experimentos de luminiscencia, ver el Capítulo 5 y el *Anexo II*.

6.3 Absorción

El espectro de absorción del material PAA: Nd^{3+} mostrado en la **Figura 1**, se despliega en la región espectral de 300 nm a 900 nm. El espectro de absorción de los iones de Nd^{3+} presenta once transiciones desde el estado basal $^4I_{9/2}$ hacia los niveles excitados individuales: $^4F_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^2H_{11/2}$, $^2P_{1/2}$, $^4D_{7/2}$ y hacia los niveles excitados traslapados: $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$, $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$, $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$, $^2K_{13/2} + ^4G_{7/2} + ^4G_{9/2}$, $^2K_{15/2} + ^2G_{9/2} + ^2D_{3/2} + ^4G_{11/2}$, $^4D_{3/2} + ^4D_{5/2} + ^2I_{11/2} + ^4D_{1/2}$. El borde de absorción se registró a partir de 850 nm, en el CIR, hasta 300 nm en la zona espectral del UVP, traslapándose con la región óptica de 400 nm a 800 nm. Las bandas de absorción más intensas son las identificadas con las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ ($\lambda_p = 799$ nm), $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ ($\lambda_p = 744$ nm) y $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ ($\lambda_p = 581$ nm) las cuales se observaron pobremente encubiertas por la absorción intrínseca de la matriz PAA. En contraste, las bandas asociadas con las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{3/2} + ^4D_{5/2} + ^2I_{11/2} + ^4D_{1/2}$ y $^4D_{7/2}$ se desplegaron prácticamente encubiertas por el borde de absorción de la matriz PAA. Solamente la banda de absorción centrada en 870 nm dentro de la región espectral del CIR y atribuida a la transición $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$, se despliega en su totalidad. La banda identificada con la transición $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ domina el espectro de absorción de los iones de Nd^{3+} , resultado consistente con la transición hipersensible, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, como lo indica el valor más alto de los elementos de matriz doblemente reducidos U_2^2 (0.9736 [6]) denotando una fuerte interacción para esta transición del ión ópticamente activo con el entorno químico por pérdida centrosimétrica del sitio como se aprecia de los valores más altos que exhiben los parámetros espectroscópicos de absorción mostrados en la **Tabla 1**.

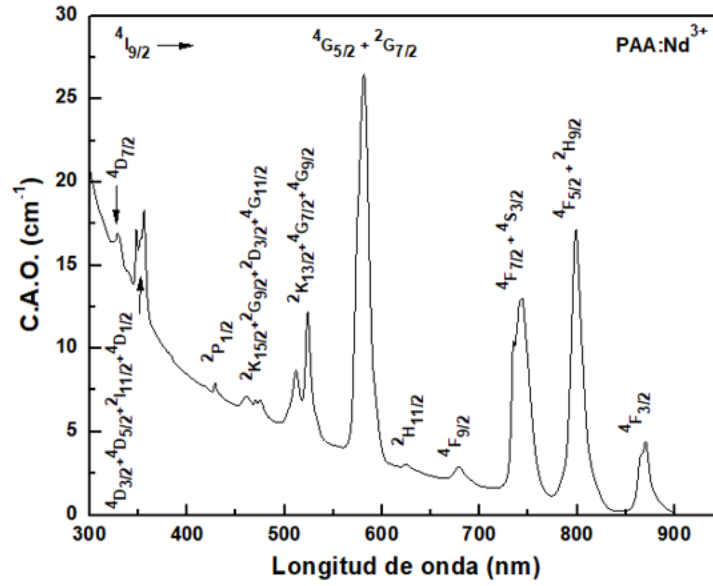


Figura 1. Espectro de absorción de PAA:Nd³⁺.

Una vez determinados los valores de las longitudes de onda baricentro (λ_{abs}), energías de transición (E), áreas de las bandas aisladas para cada una de las transiciones observadas de los iones de Nd^{3+} en el espectro de absorción de la muestra PAA:Nd³⁺, ver **Figura 1**, índice de refracción ($n = 1.55$), corrección del índice de refracción por campo eléctrico local ($\chi_{DE} = 1.39$), y la concentración de iones de Nd^{3+} ($N = 2.50 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), se calcularon las intensidades de absorción experimentales (S_{exp}) y las fuerzas del oscilador experimentales (f_{exp}). Las intensidades calculadas¹ (S_{cal}) fueron determinadas usando los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos, $|\langle f^N J \parallel U_t \parallel f^N J' \rangle|^2$, reportados por Kaminskii [6]. De acuerdo a la metodología JO, ver sección 3.4, los parámetros JO, $\Omega_{2,4,6}$ para el material PAA:Nd³⁺ se obtuvieron mediante un ajuste entre las S_{exp} y las S_{cal} , ver expresión (16) del **Anexo III**. La tendencia de los parámetros JO fue $\Omega_6 > \Omega_2 > \Omega_4$. Con los parámetros JO, $\Omega_{2,4,6}$ se obtuvieron las fuerzas del oscilador calculadas (f_{cal}). El rms_f y el rms_S fueron determinados considerando el total de las bandas de absorción observadas (11), ver **Figura 1**. El valor del rms_f , que indica la calidad de ajuste entre las f_{exp} y las f_{cal} , resultó ser muy alto, del orden de 10^{-5} cm^2 , un orden mayor que el de la mayoría de las fuerzas del oscilador determinadas. Este alto valor del rms_f fue debido a que algunos de los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos, $|\langle f^N J \parallel U_t \parallel f^N J' \rangle|^2$, reportados en la referencia [6], son nulos para varias transiciones observadas en el espectro de absorción del ión

¹El término “calculado(a)s” define a aquéllos parámetros espectroscópicos exclusivamente de contribución dipolar eléctrico (DE) en el presente trabajo.

Nd^{3+} por lo que los valores residuales entre las f_{exp} y las f_{cal} fueron significativos. Sin embargo, el más bajo valor del rms_S y los errores experimentales obtenidos también por ajuste JO a partir de los valores residuales entre ambas intensidades, S_{exp} y las S_{cal} , ver la expresión (18) del **Anexo III**, son bajos, situación que confiere adecuada confiabilidad a los valores de los parámetros JO para el material PAA: Nd^{3+} reportados en el presente trabajo.

Todas las transiciones observadas en el espectro de absorción de los iones de Nd^{3+} en el polímero PAA, son forzadas por dipolo eléctrico (DE) ya que ninguna transición satisface las reglas de selección por contribución dipolar magnética (DM) [7], consultar expresión (15) del Capítulo 3. Los principales parámetros espectroscópicos de absorción, rms_f y rms_S , parámetros JO $\Omega_{2,4,6}$ acompañados de los correspondientes errores experimentales, y el factor de calidad $\chi_{Nd} = \Omega_4/\Omega_6$ [6] que define la transición y calidad de la acción láser del ión Nd^{3+} en PAA, son mostrados en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Principales parámetros espectroscópicos de absorción de los iones de Nd^{3+} en el polímero PAA: transiciones observadas, longitud de onda baricentro (λ_{abs}), energía de transición (E), área de banda, intensidad JO experimental (S_{exp}) y calculada (S_{cal}), fuerza del oscilador dipolar experimental (f_{exp}) y calculada (f_{cal}), junto con los rms_f y rms_S de los ajustes JO, factor de calidad, χ_{Nd} [6] y parámetros JO ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) acompañados del correspondiente error experimental.

Transición	λ_{abs}	E	Área	S_{exp}	S_{cal}	f_{exp}	f_{cal}
	(nm)	(cm^{-1})	($\times 10^{-6}$)	($\times 10^{-20} cm^2$)	($\times 10^{-20} cm^2$)	($\times 10^{-6} cm^2$)	($\times 10^{-6} cm^2$)
$^4I_{9/2} \rightarrow$							
$^4F_{3/2}$	871.00	11477.12	6.25	4.34	4.61	3.90	7.99
$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	801.00	12483.08	25.00	18.10	17.50	17.70	32.90
$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	744.00	13445.73	22.60	17.60	18.50	18.60	37.60
$^4F_{9/2}$	680.29	14699.52	1.04	0.88	1.28	1.02	2.83
$^2H_{11/2}$	625.88	15977.35	0.14	0.13	0.32	0.16	0.77
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	581.32	17202.17	34.10	34.00	34.20	45.80	88.80
$^2K_{13/2} + ^4G_{7/2} + ^4G_{9/2}$	519.70	19241.53	9.57	10.70	8.08	16.10	23.50
$^2K_{15/2} + ^2G_{9/2} + ^2D_{3/2} + ^4G_{11/2}$	468.47	21345.94	1.75	2.16	1.61	3.61	5.20
$^2P_{1/2} + ^2D_{5/2}$	429.44	23285.65	0.21	0.28	0.56	0.52	1.97
$^4D_{3/2} + ^4D_{5/2} + ^2I_{11/2} + ^4D_{1/2}$	353.17	28314.97	4.63	7.60	8.59	16.80	36.70
$^4D_{7/2}$	330.00	30342.38	0.88	1.50	0.26	3.68	1.22
rms_f ($\times 10^{-5} cm^2$)	1.63						
rms_S ($\times 10^{-20} cm^2$)	1.00						
Factor de calidad χ_{Nd}	0.5						
Parámetros JO ($\times 10^{-20} cm^2$)	Ω_2	= 24.92 ± 1.25					
	Ω_4	= 13.63 ± 2.44					
	Ω_6	= 27.09 ± 1.08					

6.4 Fluorescencia

El espectro de emisión, ver **Figura 2**, se obtuvo excitando a los iones de Nd^{3+} en la matriz polimérica PAA hacia los niveles en equilibrio térmico ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ a $\lambda_{exc} = 800$ nm dentro de la región espectral desde 840 nm hasta 1500 nm. En el espectro de emisión del material en estudio PAA: Nd^{3+} , se observaron tres bandas asimétricas en el CIR, correspondientes a las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$, con picos centrados en 875 nm, 1058 nm y 1425 nm, respectivamente. El pico de mayor intensidad de emisión se registró para la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

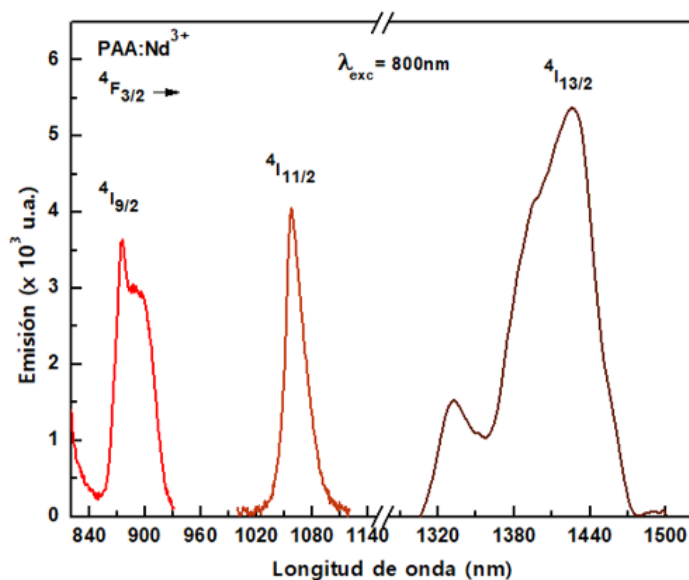


Figura 2. Espectro de emisión de PAA: Nd^{3+} .

La **Figura 3** muestra el esquema de transiciones de los iones de Nd^{3+} en PAA construido con los niveles determinados con las longitudes de onda de las bandas observadas en los espectros de absorción y emisión de los iones ópticamente activos mostrados en las **Figuras 1** y **2**. La ausencia de emisión desde ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ hacia el nivel excitado inferior inmediato ${}^4F_{3/2}$ ($\Delta E = 1143.32$ cm^{-1}), permite inferir un rápido decaimiento no radiativo desde los niveles de absorción basal hacia el nivel ${}^4F_{3/2}$ desde donde se producen las emisiones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$ mostradas en la **Figura 3**. No se observaron las emisiones correspondientes a las transiciones ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2}$, y ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ por lo que también se infiere que no son transiciones radiativas.

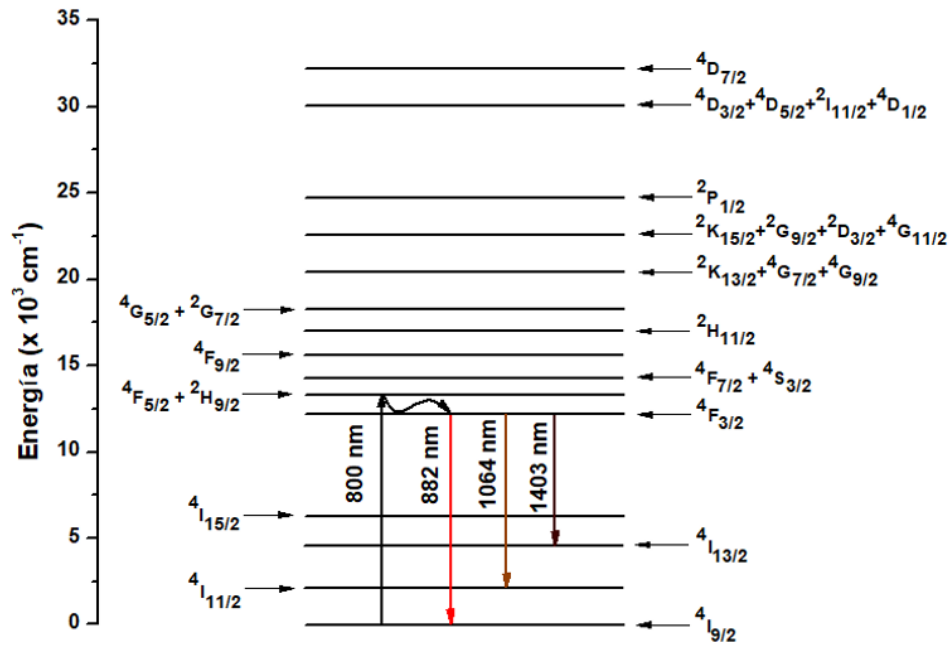


Figura 3. Diagrama de niveles Stark y esquema de transiciones de excitación (\uparrow), emisión (\downarrow), y no radiativas (\rightsquigarrow) del PAA:Nd³⁺. La energía del nivel ⁴I_{15/2} corresponde a aquella reportada en tablas [6].

Con los tres parámetros JO, Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , las longitudes de onda de las transiciones de absorción y emisión observadas en ambos espectros, ver **Figura 1** y **2**, y la vida media experimental de la transición con posibilidad de acción láser, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, se calcularon los principales parámetros espectroscópicos de emisión de la muestra PAA:Nd³⁺ los cuales son reportados en la **Tabla 2**. Las transiciones de relajamiento son asumidas para ser exclusivamente radiativas de acuerdo a la Teoría JO, revisar Capítulo 3, y fueron determinadas considerando todos los niveles observados en el espectro de absorción mostrado en la **Figura 1**.

Tabla 2. Principales parámetros espectroscópicos de emisión de los iones de Nd^{3+} en el polímero PAA: longitud de onda baricentro (λ_{em}), probabilidad de emisión radiativa por DE (A_{DE}), por DM (A_{DM}) y total (A), distribución de emisión (β), vida media radiativa (τ_{rad}) de los niveles considerados junto con la vida media experimental del nivel emisor láser ${}^4F_{3/2}$ (τ_{exp}) y eficiencia cuántica de la transición láser ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (η) de los iones de Nd^{3+} en el polímero PAA.

Parámetros	λ_{em} (nm)	A_{DE} (s^{-1})	A_{DM} (s^{-1})	A (s^{-1})	β (μs)	τ_{rad}
Transición						
${}^4I_{11/2} \rightarrow$						
${}^4I_{9/2}$	5146	49.48	2.80	52.29	1.00	19100
${}^4I_{13/2} \rightarrow$						
${}^4I_{9/2}$	2372.64	161.85		162	0.68	4170
${}^4I_{11/2}$	4402.39	72.80	5.10	77.90	0.32	
					1.00	
${}^4I_{15/2} \rightarrow$						
${}^4I_{9/2}$	1680.67	44.63		44.63	0.21	4780
${}^4I_{11/2}$	5762.73	37.32		37.32	0.18	
${}^4I_{13/2}$	5762.73	37.32		37.32	0.18	
					1.00	
${}^4F_{3/2} \rightarrow$						
${}^4I_{9/2}$	881.85	4058.21		4058.21	0.34	85
${}^4I_{11/2}$	1064.22	6343.14		6343.14	0.54	
${}^4I_{13/2}$	1403.49	1233.16		1233.16	0.11	
${}^4I_{15/2}$	1855.36*	73.73		73.73	0.01	
					1.00	
τ_{exp} del nivel ${}^4F_{3/2}$:	13 μs					

${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \rightarrow$						
${}^4I_{9/2}$	801.08	21897.82		21897.82	0.65	30
${}^4I_{11/2}$	948.77	3030.13		3030.13	0.10	
${}^4I_{13/2}$	1209.42	6384		6384	0.19	
${}^4I_{15/2}$	1530.67*	2013.89		2013.89	0.06	
${}^4F_{3/2}$	8746.46	3.34	0.57	3.92	0.00	
					1.00	
${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2} \rightarrow$						
${}^4I_{9/2}$	743.73	40742.61		40742.61	0.48	11
${}^4I_{11/2}$	869.37	23802.60		23802.60	0.28	
${}^4I_{13/2}$	1083.30	9568.75		9568.75	0.11	
${}^4I_{15/2}$	1334.09*	10618.40		10618.40	0.13	
${}^4F_{3/2}$	4748.39	10.60		10.60	0.00	
${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	10387.94	4.56	0.34	4.91	0.00	
					1.00	
${}^4F_{9/2} \rightarrow$						
${}^4I_{9/2}$	680.29	979.66		979.66	0.08	76
${}^4I_{11/2}$	783.92	5230.37		5230.37	0.40	
${}^4I_{13/2}$	953.76	4748.12		4748.12	0.36	
${}^4I_{15/2}$	1142.91*	2056.02		2056.02	0.16	
${}^4F_{3/2}$	2976.40	28.80		28.80	0.00	
${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	4511.73	13.86		13.86	0.00	
${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	7975.83	3.17	0.47	3.64	0.00	
					1.00	

${}^2H_{11/2} \rightarrow$						
${}^4I_{9/2}$	625.88	263.44		263.44	0.16	625
${}^4I_{11/2}$	712.54	225.03		225.03	0.14	
${}^4I_{13/2}$	850.14	138.35		138.35	0.08	
${}^4I_{15/2}$	997.27*	855.09		855.09	0.55	
${}^4F_{3/2}$	2156.29	4.45		4.45	0.00	
${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	2861.83	84.20	4.66	88.86	0.06	
${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	3950.05	21.26		21.26	0.01	
${}^4F_{9/2}$	7825.80	1.29		1.29	0.00	
					1.00	
${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2} \rightarrow$						
${}^4I_{9/2}$	581	122561.25		122561.25	0.65	5
${}^4I_{11/2}$	655	53534.64		53534.64	0.29	
${}^4I_{13/2}$	770	6462.86		6462.86	0.03	
${}^4I_{15/2}$	889*	2988.28		2988.28	0.01	
${}^4F_{3/2}$	1706	2169.78		2169.78	0.01	
${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	2119	1721.13		1721.13	0.01	
${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	2662	555.47		555.47	0.00	
${}^4F_{9/2}$	3996	137.63		137.63	0.00	
${}^2H_{11/2}$	8164	12.88		12.88	0.00	
					1.00	

${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2} \rightarrow$						
${}^4I_{9/2}$	519.70	41173.76		41173.76	0.20	4
${}^4I_{11/2}$	578.09	93819.70		93819.70	0.36	
${}^4I_{13/2}$	665.47	85685.11		85685.11	0.33	
${}^4I_{15/2}$	752.35*	15374.53		15374.53	0.05	
${}^4F_{3/2}$	1265.53	2936.96		2936.96	0.01	
${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	1479.62	12319.56		12319.56	0.04	
${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	1725.38	4452.55		4452.55	0.01	
${}^4F_{9/2}$	2201.66	1024.98		1024.98	0.00	
${}^2H_{11/2}$	3063.55	567.72		567.72	0.00	
${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	4903.48	172.88	3.28	176.15	0.00	
						1.00
${}^2K_{15/2} + {}^2G_{9/2} + {}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2} \rightarrow$						
${}^4I_{9/2}$	468.47	18788.29		18788.29	0.03	2
${}^4I_{11/2}$	515.39	52220.62		52220.62	0.09	
${}^4I_{13/2}$	583.72	134281.05		134281.05	0.25	
${}^4I_{15/2}$	649.52*	252377.51		252377.51	0.50	
${}^4F_{3/2}$	999.38	4881.62		4881.62	0.01	
${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	1128.30	31133.44		31133.44	0.06	
${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	1265.78	12329.14		12329.14	0.02	
${}^4F_{9/2}$	1504.56	15581.84		15581.84	0.02	
${}^2H_{11/2}$	1862.68	13068.07		13068.07	0.02	
${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	2413.25	866.97	29.2	896.22	0.00	
${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2}$	4751.92	529.46	2.44	531.90	0.00	
						1.00

${}^2P_{1/2} \rightarrow$					
${}^4I_{9/2}$	429.44	7626.62	7626.62	0.41	54
${}^4I_{11/2}$	468.55	95.37	95.37	0.01	
${}^4I_{13/2}$	524.35	0.00	0.00	0.00	
${}^4I_{15/2}$	576.84*	0.00	0.00	0.00	
${}^4F_{3/2}$	837.10	656.58	656.58	0.03	
${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	925.70	2166.16	2166.16	0.13	
${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	1016.26	5183.75	5183.75	0.28	
${}^4F_{9/2}$	1164.66	35.42	35.42	0.00	
${}^2H_{11/2}$	1368.30	2078.17	2078.17	0.11	
${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	1643.79	257.10	257.10	0.01	
${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2}$	2472.72	385.14	385.14	0.02	
${}^2K_{15/2} + {}^2G_{9/2} + {}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2}$	5155.42	7.71	7.71	0.00	
				1.00	
${}^4D_{3/2} + {}^4D_{5/2} + {}^2I_{11/2} + {}^4D_{1/2} \rightarrow$					
${}^4I_{9/2}$	353.17	470569.52	470569.52	0.20	1
${}^4I_{11/2}$	379.19	385935.69	385935.69	0.17	
${}^4I_{13/2}$	414.93	253301.98	253301.98	0.11	
${}^4I_{15/2}$	447.12*	36909.53	36909.53	0.01	
${}^4F_{3/2}$	589.09	136378.76	136378.76	0.06	
${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	631.63	362616.37	362616.37	0.16	
${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	672.52	254076.96	254076.96	0.11	
${}^4F_{9/2}$	734.45	71338.86	71338.86	0.03	
${}^2H_{11/2}$	810.52	17191.40	17191.40	0.02	
${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	899.86	115748.55	115748.55	0.06	
${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2}$	1102.11	111581.51	111581.51	0.04	
${}^2K_{15/2} + {}^2G_{9/2} + {}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2}$	1434.92	46998.38	46998.38	0.03	
${}^2P_{1/2}$	1988.33	3199.52	3199.52	0.00	
				1.00	

${}^4D_{7/2} \rightarrow$					
${}^4I_{9/2}$	329.57	2240.88	2240.88	0.01	5
${}^4I_{11/2}$	352.12	9126.42	9126.42	0.04	
${}^4I_{13/2}$	382.73	24026.43	24026.43	0.12	
${}^4I_{15/2}$	409.96*	59376.69	59376.69	0.38	
${}^4F_{3/2}$	526.24	2724.15	2724.15	0.01	
${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	559.93	11619.16	11619.16	0.06	
${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	591.83	31411.53	31411.53	0.16	
${}^4F_{9/2}$	639.26	18928.18	18928.18	0.10	
${}^2H_{11/2}$	696.13	3675.58	3675.58	0.01	
${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	761.02	9457.54	9457.54	0.05	
${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2}$	900.83	5880.80	5880.80	0.03	
${}^2K_{15/2} + {}^2G_{9/2} + {}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2}$	1111.55	6330.02	6330.02	0.03	
${}^2P_{1/2}$	1417.08	40.34	40.34	0.00	
${}^4D_{3/2} + {}^4D_{5/2} + {}^2I_{11/2} + {}^4D_{1/2}$	4932.40	54.43	54.43	0.00	
				1.00	

* Valores calculados.

De acuerdo a la **Tabla 2**, las transiciones ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ y ${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ presentan los más altos valores de distribución de fluorescencia β en comparación con las demás transiciones, no obstante, se sabe del esquema de transiciones mostrado en la **Figura 3**, que los decaimientos desde todos los niveles excitados tabulados con excepción del nivel ${}^4F_{3/2}$, son no radiativos por lo que se puede inferir que la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ a $\lambda_{em} = 1064.22$ nm con $\beta = 0.54$, y $\tau_{rad} = 85$ μ s es la transición con mayor posibilidad de acción láser dentro de la región espectral del CIR con $\eta = 15.12$ %, ver **Figura 4**.

Debido al interés en proponer al material PAA:Nd³⁺ para amplificación óptica de banda ancha y acción láser, es conveniente integrar un breve análisis del ancho efectivo $\Delta\lambda_{eff}$ de la transición con probabilidad de emisión estimulada ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ de los iones de Nd³⁺, parámetro láser usado para bandas asimétricas, ver **Figura 4**. El ancho de banda efectivo fue determinado por la razón del área de la banda correspondiente a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ($\int I(\lambda)d\lambda$), respecto a la intensidad pico de la emisión ($I_p = 4058$ u.a.) [8]:

$$\Delta\lambda_{eff} = \int \frac{I(\lambda)d\lambda}{I_p} \dots\dots(1)$$

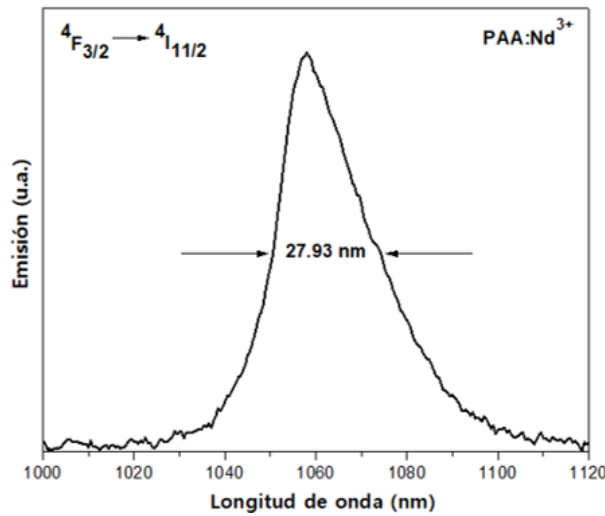


Figura 4. Banda de emisión de la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ indicando el ancho efectivo de banda $\Delta\lambda_{eff}$.

6.5 Análisis de Resultados

En los experimentos de fluorescencia no se observaron las emisiones ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2}$; ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2}$, y ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, con gaps de 1725.05 cm^{-1} , 3996.54 cm^{-1} , 5939.76 cm^{-1} , 2271.49 cm^{-1} , 4214.71 cm^{-1} y 1943.22 cm^{-1} , respectivamente, por lo que toda transición con un valor de energía igual o menor a cualquiera de ellas, es una transición fonónica. En consecuencia, la transición desde los niveles de absorción basal ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ hacia el estado ${}^4F_{3/2}$, es claramente no radiativa con una energía de relajación de 1143.32 cm^{-1} . Las emisiones observadas se identificaron con las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ y ${}^4I_{13/2}$, a energías de 11339.77 cm^{-1} , 9396.55 cm^{-1} y 7125.05 cm^{-1} , respectivamente.

De los parámetros espectroscópicos de emisión mostrados en la **Tabla 2** para los iones de Nd^{3+} en el polímero PAA, se puede determinar que la transición con mayor probabilidad de emisión láser es la correspondiente a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ a $\lambda_{em} = 1064.22 \text{ nm}$ debido a la consistencia entre una vida media radiativa grande del nivel emisor ${}^4F_{3/2}$, $\tau_{rad} = 85 \mu\text{s}$, y la mayor distribución de fluorescencia, $\beta = 0.54$. No obstante que, la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ en el CIR fue la más intensa en el espectro de emisión mostrado en la **Figura 2**, la distribución de fluorescencia β reportada para esa transición a $\lambda_{em} = 1403.49 \text{ nm}$, fue de 0.10, valor mucho menor que el reportado para la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. El resto de las transiciones de emisión muestran una combinación de baja vida media radiativa con alto valor de distribución de fluorescencia o alta vida media radiativa con bajo valor de distribución de fluorescencia.

El alto valor del parámetro JO Ω_2 ($24.92 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) indicó pérdida de centrosimetría de los sitios de Nd^{3+} , sin embargo, el parámetro Ω_6 ($27.09 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) reportó el más alto valor de entre los tres parámetros JO, indicando un fuerte acoplamiento ión-red que, si bien intensifica la mezcla de estados que promueve un mayor número de transiciones, también denota una alta producción de fonones que favoreció una mayor disipación de energía de bombeo por calor en el material. En consecuencia, la eficiencia láser de la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ del material PAA: Nd^{3+} resultó ser muy baja. Los fonones generados en la matriz polimérica PAA ante la radiación de bombeo, son atribuidos a vibraciones de enlaces $C-H$ y $O-H$ que, al ser sustituidos los átomos de hidrógeno por deuterio, flúor o cloro, es posible que se reduzcan significativamente [5], ver sección 2.3. En cuanto al parámetro JO Ω_4 , la mayoría de los autores lo relacionan con la rigidez del material en conjunto con el parámetro Ω_6 , sin embargo, en el presente trabajo no se le asigna alguna propiedad estructural para ser analizada ya que el parámetro no se encuentra claramente definido en forma individual.

Tabla 3. Parámetros espectroscópicos de la transición láser ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ y parámetros JO ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$) de los iones de Nd^{3+} en diversos materiales amorfos.

Parámetro	λ	E	β	τ_{rad}	τ_{exp}	η	$\Delta\lambda_{eff}$	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Tendencia	χ_{Nd}
Material	(nm)	(cm^{-1})	%	(μs)	(μs)	%	(nm)					
Nd-PSS [9]	1060	9433.96*	46.5	176	-	-	16	3.0	10.5	10.5	$\Omega_6 = \Omega_4 > \Omega_2$	1.00
Nd(TTA) ₃ Phen-6-FDA/epoxy[4]	1056	9469.69*	50	218	141	64.67*	-	12.05	8.59	8.93	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$	0.96
PMMA:Nd[1]	1060	9433.96*	45	632	-	-	23.7	2.11	3.78	2.61	$\Omega_4 > \Omega_6 > \Omega_2$	1.44*
Nd(DBM) ₃ Phen-PMMA[10]	1068	9363.29*	46.52	631	-	-	41	20.97	3.42	2.90	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	1.17*
CaO-BaO-P ₂ O ₅ :Nd[11]	1064	9398.49*	53	595	-	-	-	1.09	1.97	3.37	$\Omega_6 > \Omega_4 > \Omega_2$	0.58
BBO:Nd[12]	1062	9337.06*	50.7	318	250	78.6	39.44	9.95	8.91	12	$\Omega_6 > \Omega_2 > \Omega_4$	0.75
PAA:Nd ³⁺	1064	9396.55	54	85	13	15.29	27.93	24.92	13.63	27.09	$\Omega_6 > \Omega_2 > \Omega_4$	0.50

* Valores calculados

La **Tabla 3** integra los principales parámetros que caracterizan la principal línea láser ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ de los iones de Nd^{3+} en el material PAA: Nd^{3+} y en diversos materiales amorfos reportados en la literatura para su correspondiente análisis comparativo. Los resultados tabulados corresponden a los polímeros: Nd-PSS [9], Nd(TTA)₃Phen-6-FDA/epoxy [4], Nd(DBM)₃Phen-PMMA [10], PMMA:Nd [1], y a los vidrios: CaO-BaO-P₂O₅:Nd [11], BBO:Nd [12]. Cabe mencionar que, la actividad láser de los iones de Nd^{3+} inmersos en matrices poliméricas continúa siendo escasamente estudiada en la actualidad.

Las longitudes de onda y la energía del intervalo de la transición laser en el amarillo de los iones de Nd^{3+} , ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, inmersos en varios materiales amorfos reportadas en la **Tabla 3**, presentan valores similares a los obtenidos para este ión en el material de estudio PAA: Nd^{3+} . No obstante la gran extensión del $\Delta\lambda_{eff}$ (27.93 nm) del material en estudio PAA: Nd^{3+} , la vida media radiativa (τ_{rad}) del nivel ${}^4F_{3/2}$ de los iones de Nd^{3+} (85 μs) es la menor de todas las listadas, correspondiendo aproximadamente a un 52 % respecto a la que exhibe el material Nd-PSS [9] (176 μs) y a un 80 % más bajo respecto del vidrio BBO:Nd (250 μs) [12]. Estos muy bajos valores de las vidas medias radiativa y observada pronostican una muy baja eficiencia cuántica de los iones de Nd^{3+} en PAA indicando que el polímero PAA reduce significativamente la metaestabilidad esperada para el nivel emisor láser ${}^4F_{3/2}$. La pobre eficiencia cuántica ($\eta \sim 15\%$) del PAA: Nd^{3+} indica una disipación

en calor del 85% de la radiación de bombeo. En la misma tabla se puede observar que el más grande ancho de banda efectivo ($\Delta\lambda_{eff}$) se reporta para el material Nd(DBM)₃Phen-PMMA [10] (41 nm), material en el que se presenta una transferencia de energía tipo Föster [13] de la matriz hacia los iones de Nd^{3+} que favorece el rendimiento cuántico de la transición láser. Por su parte, en el polímero Nd(TTA)₃Phen-6-FDA/epoxy [4] tanto la matriz como los sitios de Nd^{3+} contienen flúor, elemento al que se le asocia el incremento de la eficiencia cuántica del material hasta $\eta \sim 65\%$.

La tendencia de los parámetros JO asociados con propiedades estructurales de las matrices mostradas en la **Tabla 3**, es variada pero indica el compromiso que existe entre la composición amorfa de la matriz y la producción de fonones de tal manera que se pueda promover una respuesta luminiscente más eficiente de los iones de TR^{3+} . El material Nd-PSS [9] muestra una coincidencia de valores entre Ω_6 y Ω_4 , asociada a un alto acoplamiento ión-red verificado por su más bajo valor del $\Delta\lambda_{eff}$ (16 nm), y posiblemente a una alta rigidez. El polímero PMMA:Nd [1] muestra una tendencia donde el parámetro Ω_4 presenta un adecuado $\Delta\lambda_{eff}$ (23.7 nm). La tendencia del polímero Nd(DBM)₃Phen-PMMA [10] muestra una gran pérdida del centro de simetría superior al valor del acoplamiento ión-red como lo indica la relación de los parámetros JO $\Omega_2 > \Omega_6$. En cuatro de los materiales tabulados: Nd-PSS [9], CaO-BaO-P₂O₅:Nd [11], BBO:Nd [12], y PAA: Nd^{3+} analizados en el presente trabajo, el parámetro Ω_6 presenta el más alto valor por lo que en estos materiales se promueve una mayor mezcla de estados. No obstante, el fuerte acoplamiento ión-red en el vidrio BBO:Nd [12], éste presenta una alta eficiencia cuántica, $\eta \sim 79\%$, estableciendo una notoria diferencia respecto a la eficiencia cuántica pronosticada para el material en estudio PAA: Nd^{3+} , $\eta \sim 15\%$, reforzando el hecho de que la matriz polimérica PAA genera una muy elevada cantidad de fonones que empobrece considerablemente la vida media experimental (τ_{exp}) del nivel emisor láser de los iones de Nd^{3+} , ${}^4F_{3/2}$.

En el caso de los iones de Nd^{3+} , la probabilidad de emisión radiativa A_{DE} ($J \rightarrow J'$), ver sección 3.4.1, para las transiciones desde el nivel emisor láser ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$, dependen sólo de los parámetros Ω_4 y Ω_6 ya que los cuadrados de los elementos de matriz $|\langle f^N J || U_2 || f^N J' \rangle|^2$ son nulos [7]. Por tal motivo, Kaminskii [6] propuso adicionar como parámetro a analizar, el factor de calidad $\chi_{Nd} = \Omega_4/\Omega_6$. Esta razón no sólo proporciona información sobre la calidad de la emisión láser al definir la línea láser más probable de los iones de Nd^{3+} cuando se le grafica contra la distribución de fluorescencia $\beta_{JJ'}$. La dependencia analítica de $\beta_{JJ'}$ con respecto a χ_{Nd} es la siguiente [7]:

$$\beta_{JJ'}(\chi_{Nd}) = \frac{(a_{J'}\chi_{Nd} + b_{J'})\lambda^3}{\sum_{J'}(a_{J'}\chi_{Nd} + b_{J'})\lambda^3} \dots\dots(2)$$

donde: $a_{J'} = |\langle {}^4F_{3/2} \| U_4 \| {}^4I_{J'} \rangle|^2$, $b_{J'} = |\langle {}^4F_{3/2} \| U_6 \| {}^4I_{J'} \rangle|^2$

La gráfica de la relación (2) se presenta en la **Figura 5**, la cual ha sido extraída de la referencia [6] para las posibles transiciones radiativas ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}$ con $J' = \frac{15}{2}, \frac{13}{2}, \frac{11}{2}, \frac{9}{2}$. En esa figura se observan las curvas correspondientes a las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ que muestran un $\beta_{JJ'}$ menor a 20 % por lo que son descartadas para emisión láser. La curva asociada a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ puede ser considerada para emisión láser cuando adquiere valores de $\chi_{Nd} \geq 1.2$ donde $\beta_{JJ'}$ se incrementa hasta $\sim 55\%$. En tanto que, la curva correspondiente a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, se estima con una muy alta probabilidad de actividad láser en la zona donde $\chi_{Nd} \leq 1.2$ y $\beta_{JJ'} > 65\%$. La **Figura 5** también muestra superpuestas, dos rectas que al cruzarse definen el punto de intersección de los valores obtenidos de distribución de fluorescencia ($\beta_{JJ'} = 0.54\%$) y factor de calidad ($\chi_{Nd} = 0.5$) para los iones de Nd^{3+} en el polímero PAA. El punto de interés se encuentra dentro de la curva $\beta_{J(11/2)}$ de la **Figura 5** en la región donde se verifica que $\Omega_4 \leq \Omega_6$, confirmándose nuevamente que la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ es la transición con probabilidad de acción láser de los iones de Nd^{3+} en el polímero PAA.

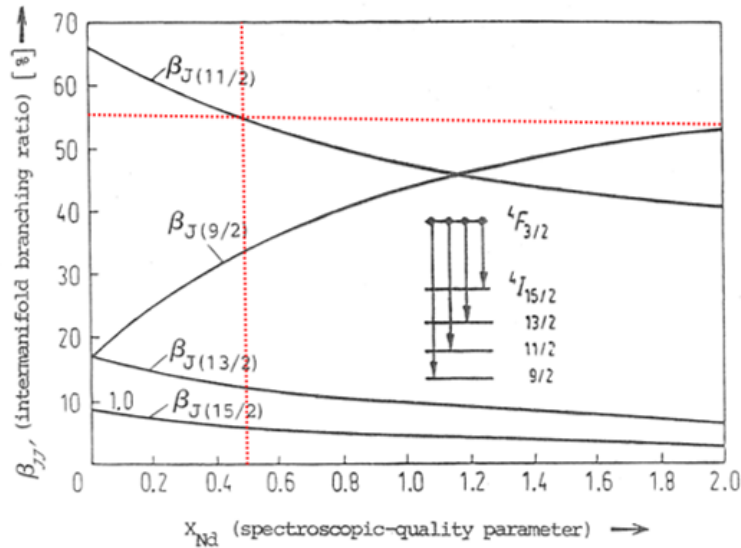


Figura 5. Gráfica de la relación de dependencia $\beta_{JJ'}(\chi_{Nd})$ [6]. Las líneas rojas sobrepuestas en la figura muestran el punto de intersección de ambos valores para el material PAA: Nd^{3+} en estudio.

6.6 Conclusiones

- La matriz PAA muestra un rango de transparencia poco amplio, desde 300 nm hasta 800 nm.
- De acuerdo al análisis de los resultados experimentales y calculados, la transición con mayor probabilidad de actividad láser de los iones Nd^{3+} en el material polimérico PAA es la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ a 1064 nm.
- El ancho de banda de la emisión láser de los iones de Nd^{3+} presentó una amplia extensión espectral útil para amplificación óptica de banda ancha en el IR, sin embargo,
- la muy baja eficiencia cuántica registrada para la emisión láser de los iones de Nd^{3+} , $\eta \sim 15\%$, es consecuencia de una severa carga térmica originada por un muy fuerte acoplamiento ión-red del polímero PAA como lo muestra el más alto valor del parámetro JO Ω_6 posiblemente asociado con una más grande población de radicales libres. En consecuencia:
- la fluorescencia de los iones ópticamente activos es debida principalmente a pérdida centrosimétrica de los sitios, indicado por el valor intermedio del parámetro JO Ω_2 .

6.7 Perspectivas

Debido a que el material PAA favorece la extensión del ancho de banda útil para amplificación óptica de banda ancha a 1064 nm de los iones de Tb^{3+} , se propone disminuir la energía vibracional del matriz polimérica mediante la sustitución de átomos de hidrógeno por deuterio, flúor o cloro [5] con el objetivo de incrementar su eficiencia cuántica sin empobrecer el ancho de banda efectivo.

Bibliografía

- [1] Xu, X., Ming, H. y Zhang, Q., Optical-transition probabilities of Nd^{3+} ions in polymer optical fibers, Elsevier science B.V., Optics Communications 199 (2001) 369 – 373.
- [2] Washio, K., Neodymium-doped solid-state lasers and their applications to materials processing. Materials Chemistry and Physics 31 (1992) 51 – 66.
- [3] Kenyon, A.J., Recent developments in rare-earth-doped materials for optoelectronics, Progress in Quantum Electronics, 26 (2002) 225 – 284.
- [4] Yang, J., Diemeer, M.B.J., Sengo, G., Pollnau, M. y Driessen, A., Nd-Doped polymer waveguide amplifiers, IEEE Journal of quantum electronics Vol. 46 No. 7 (2010) 1043 – 1050.
- [5] Slooff, L.H., Van Blaaderen, A., Polman, A., Hebbink, G.A. y Klink, S.I., Rare earth doped polymers for planar optical amplifiers. Journal of applied physics Vol. 91 No. 7 (2002) 3955 – 3980.
- [6] Kaminskii, A.A. (1996) Intensity of radiative transitions of Ln^{3+} activators in insulating laser crystals. USA.
- [7] Kaminskii, A.A., Eichler, H.J., Ueda, K., Klassen, N.V., Redkin, B.S., Li, L.E., Findeisen, J., Jaque, D., Garcia-Sole, J., Fernandez, J. y Balda, R., Properties of Nd^{3+} -doped and undoped tetragonal $PbWO_4$, $NaY(WO_4)_2$, $CaWO_4$, and undoped monoclinic $ZnWO_4$ and $CdWO_4$ as laser-active and stimulated Raman scattering-active crystals. Vol. 38 No. 21 (1999) 4533 – 4547.
- [8] Shaojun, C., Yanyan, B., Xiangfu, W., y Xiaohong, Y., Ultraviolet light induced white emission of Eu^{3+} and Dy^{3+} Co-doped Oxyfluoride Glass-Ceramics containing LaF_3 nanocrystals. Trans. Ind. Ceram. Soc., Vol. 74 No. 1 (2015) 1 – 6.

- [9] Silva, M.C., Cristovan, F.H., Nascimento, C.M., Bell, M.J.V., Cruz, W.O. y Marletta, A., Judd-Ofelt analysis of Nd^{3+} ions in poly(styrene sulfonate) films. Elsevier science B.V. Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 5296 – 5300.
- [10] Zhi-qiang, Z., Hao, L., Hai, M. Qi-jin, Z., Jian-ping, X., Optical properties of Nd^{3+} in $Nd(DBM)_3$ Phen-doped Poly(methyl methacrylate). Chinese Journal of chemical physics. Vol. 19 No. 3 (2006) 273 – 276.
- [11] Chanthima, N., Kaewkhao, J., Tariwong, J., Sangwaranatee, N., y Sangwaranatee, N.W., Luminescence study and Judd-Ofelt analysis of CaO-BaO- P_2O_5 glasses doped with Nd^{3+} ions. Elsevier science B.V., ScienceDirect 4 (2017) 6091 – 6098.
- [12] Vázquez, G.V., Muñoz, G., Camarillo, I., Falcony, C., Caldiño, U. y Lira, A., Spectroscopic analysis of a novel Nd^{3+} activated barium borate glass for broadband laser amplification. Elsevier science B.V., Optical Materials (2015) 1 – 7.
- [13] Föster, TH., Transfer Mechanisms of electronic excitation energy. Radiation research supplement 2 (1960) 326 – 339.

Anexo I

Coeficientes de Einstein

Cuando un átomo interacciona con radiación electromagnética externa, el sistema es perturbado de tal manera que los electrones pueden experimentar transiciones radiativas por absorción y emisión de fotones. Tales procesos fueron definidos por Einstein basándose en el fenómeno de la radiación del cuerpo negro, un hipotético material capaz de absorber y emitir radiación de cualquier longitud de onda.

Modelo de Einstein para el proceso de absorción y emisión de radiación

Einstein considero átomos con dos niveles de energía E_1 (basal) y E_2 (excitado), ver **Figura 1**. Cada nivel puede tener más de un estado con la misma energía por lo que el número de degeneraciones se representa por g_1 y g_2 , con poblaciones N_1 y N_2 [1]. De acuerdo con este modelo, debido a la interacción de la materia con un campo de radiación electromagnética externo de frecuencia $\nu_{12} = \frac{(E_2 - E_1)}{h}$ es posible que ocurran tres tipos diferentes de procesos radiativos: absorción, emisión estimulada (o inducida) y emisión espontánea, los cuales modifican la población de cada uno de los niveles de energía del sistema.

Absorción

Debido a la presencia de radiación electromagnética de densidad $\rho(\nu_{12})$, un electrón de un átomo o ión puede experimentar una transición desde el nivel 1 hasta el nivel 2 por medio de la absorción de un fotón de energía $h\nu_{12}$, siendo ésta la diferencia de energía entre los estados 1 y 2 (condición de resonancia), ver **Figura 1 (a)**. La probabilidad de absorción por unidad de tiempo es proporcional a la densidad de energía electromagnética proporcionada al sistema $\rho(\nu_{12})$ con un coeficiente de proporcionalidad B_{12} . Entonces la probabilidad de que la transición de absorción se lleve a cabo está dada por:

$$\frac{dP_{12}}{dt} = B_{12}\rho(\nu_{12})\dots\dots(1)$$

donde B_{12} depende de la estructura electrónica del sistema [2]. En consecuencia, el número total de transiciones de este tipo que puedan ocurrir por unidad de tiempo y de volumen está dado por la expresión:

$$N_1 B_{12} \rho(\nu_{12}) \dots\dots(2)$$

Emisión espontánea

Una vez que el electrón se encuentra excitado en el nivel 2, puede experimentar un decaimiento espontáneo que lo lleve hasta el nivel 1 mediante la emisión de un fotón de energía $h\nu_{21}$ igual a la diferencia $E_2 - E_1$, ver **Figura 1 (b)**. La probabilidad de emisión espontánea es independiente de la presencia de un campo electromagnético [2]. Se denota por A_{21} la probabilidad por unidad de tiempo de que ocurra tal proceso:

$$\frac{dP_{21}}{dt} = A_{12}\dots\dots(3)$$

Entonces el número total de transiciones de este tipo que ocurren por unidad de tiempo y por unidad de volumen está dado por:

$$N_2 A_{21} \dots\dots(4)$$

Emisión estimulada

Otro posible fenómeno de relajación electrónica entre los niveles 1 y 2 se presenta cuando el nivel 2 de un átomo o ión se encuentra poblado por un electrón y un fotón de la radiación externa de energía E_{12} estimula la emisión de dos fotones idénticos de energía $h\nu_{12}$, ver **Figura 1 (c)**. Es decir, este último fotón promueve la excitación de un segundo electrón hacia el nivel 2 induciendo con esta perturbación la relajación simultánea de ambos electrones. De esta manera y considerando densidades electrónicas, la probabilidad de emisión por unidad de tiempo es proporcional a la densidad de energía electromagnética $\rho(\nu_{12})$ siendo B_{21} el coeficiente de proporcionalidad, por tanto, la probabilidad de que una transición de este tipo ocurra es obtenida por:

$$\frac{dP_{21}}{dt} = B_{21}\rho(\nu_{12})\dots\dots(5)$$

El número total de transiciones de este tipo que se presentan en el sistema por unidad de tiempo y de volumen está dado por:

$$N_2B_{21}\rho(\nu_{12})\dots\dots(6)$$

Las constantes B_{12} , B_{21} y A_{21} son los coeficientes de Einstein y son propiedades de los sistemas electrónicos atómicos o de los iones. Por tanto, las relaciones entre ellos son útiles para cualquier tipo de interacción radiación-materia.

Probabilidades de absorción, emisión espontánea y emisión estimulada

Las probabilidades de absorción, emisión inducida y emisión espontánea, por unidad de tiempo y unidad de volumen desde el nivel 1 al nivel 2 y viceversa, están representadas por el parámetro de bombeo W_{12} y las probabilidades de decaimiento estimulado y espontáneo W_{21} son, respectivamente:

$$W_{12} = N_1B_{12}\rho(\nu_{12})\dots\dots(2a)$$

$$W_{21} = N_2B_{21}\rho(\nu_{12})\dots\dots(4a)$$

$$W_{21} = N_2A_{21}\dots\dots(6a)$$

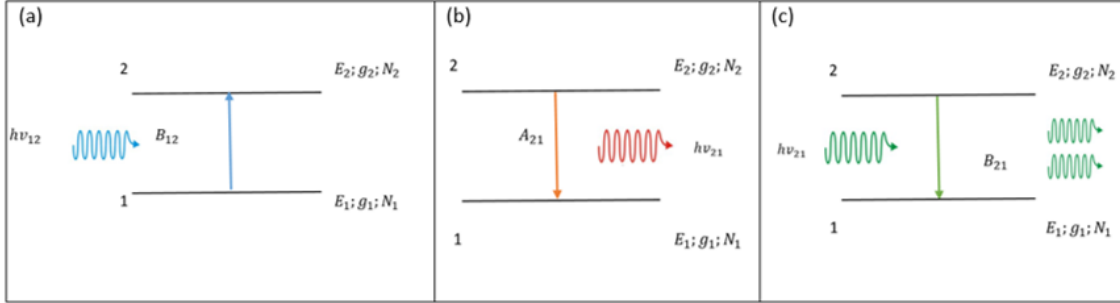


Figura 1.(a) Absorción de radiación de frecuencia $h\nu_{12}$ resonante con dos estados permitidos del sistema. (b) Proceso de emisión espontánea que relaja al sistema. (c) Proceso de emisión estimulada que propicia la amplificación óptica con el decaimiento radiativo de la totalidad de la población N_2 .

Cuando el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico a una temperatura T , las poblaciones de equilibrio, de acuerdo con la estadística de Boltzmann [1], deben satisfacer las siguientes relaciones:

$$N_2 = \frac{g_2}{g_1} N_1 \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) = \frac{g_2}{g_1} N_1 \exp\left(\frac{-h\nu}{k_B T}\right) \dots\dots(7a)$$

$$\frac{N_2}{g_2} = \frac{N_1}{g_1} \exp\left(\frac{-h\nu}{k_B T}\right) \dots\dots(7b)$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) \dots\dots(7c)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann.

Por otra parte, la condición de equilibrio dinámico entre átomos o iones y la radiación perturbadora exige que se verifique la siguiente igualdad:

$$N_1 B_{12} \rho(\nu_{12}) - N_2 B_{21} \rho(\nu_{12}) - N_2 A_{21} = 0 \dots\dots(8)$$

De la ecuación (8) y (7c) se obtienen las siguientes relaciones:

$$\rho(\nu_{12}) = \frac{A_{21}}{(B_{21}(\frac{N_1}{N_2})(\frac{B_{12}}{B_{21}}) - 1)} \dots\dots(9)$$

$$\rho(\nu_{12}) = \frac{A_{21}}{(B_{21}(\frac{g_1}{g_2} \frac{B_{12}}{B_{21}} \exp(\frac{h\nu}{k_B T}) - 1))} \dots\dots(9a)$$

Einstein ideó una argumentación para encontrar la relación entre los coeficientes A_{21} , B_{12} y B_{21} que permitió un tratamiento general de la interacción de átomos con radiación. También modeló lo que debería sucederle al átomo o ión en una región de radiación de cuerpo negro, como el existente dentro de una caja cuya superficie actúa como tal.

La densidad de energía de la radiación espectral $\rho(\nu)d\nu$ dentro del intervalo de frecuencias ν y $\nu + d\nu$ depende sólo de la temperatura T [1]. Esta función que describe el comportamiento de la densidad de energía de la radiación $\rho(\nu)d\nu$ saliente de la caja negra queda definida por la Ley de radiación de Planck [2].

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \dots\dots(10)$$

Comparando los coeficientes constantes de (9a) y (10) se obtienen las siguientes relaciones:

$$\frac{g_1}{g_2} \frac{B_{12}}{B_{21}} = 1 \implies g_1 B_{12} = B_{21} g_2 \dots\dots(11)$$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \implies A_{21} = B_{21} \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} = A \dots\dots(12)$$

En el caso de que las probabilidades de absorción y emisión inducida sean iguales, $g_1 = g_2$ [2], entonces de la ecuación (11), se verifica que $B_{12} = B_{21} = B$.

La tasa de cambio de la población N_2 en términos de la absorción, emisión estimulada y emisión espontánea es:

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 B_{12} \rho(\nu_{12}) - N_2 B_{21} \rho(\nu_{12}) - N_2 A_{21} \dots\dots(13)$$

La población de los niveles debe ser $N_2 + N_1 = \text{constante}$ por lo que:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} \dots\dots(14)$$

Cuando $\rho(\nu_{12}) = 0$ al tiempo $t = 0$, se tiene una población en el nivel superior $N_2(0) \neq 0$ de manera que la ecuación (13) se convierte en:

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2 A_{21} \dots \dots (15)$$

cuya solución es un decaimiento exponencial:

$$N_2(t) = N_2(0) \exp(-A_{21}t) \dots \dots (16)$$

donde el recíproco del tiempo de vida media [1] es:

$$\frac{1}{\tau} = A_{21} \dots \dots (16a)$$

Bibliografía

- [1] Foot, C.J. (2005) Atomic physics. 1^a edición, Oxford University Press. U.S.A.
- [2] Demtroder, W. (2008) Vol. 1: Laser spectroscopy. Springer. Berlín.

Anexo II

Instrumentación fotoluminiscente

El propósito del presente anexo es describir brevemente los componentes básicos del espectrofotómetro de doble haz, del espectrofluorímetro y del dispositivo experimental que se utiliza para espectroscopía láser.

1. Fuentes de excitación

La espectroscopía de excitación y emisión en materiales con propiedades ópticas es preferentemente realizada con fuentes láser por exhibir mayor potencia (trabajo para excitar/unidad de tiempo) que la luz de las lámparas, debido a la monocromaticidad y alta coherencia de la luz emitida. No obstante, el espectrofotómetro de doble haz y el espectrofluorímetro son equipos de espectroscopía luminiscente que usan lámparas como fuentes de excitación porque, aunque emiten una radiación policromática y difusa, poseen la suficiente potencia para promover procesos radiativos en los materiales expuestos, son menos costosos y más prácticos [1]. Dependiendo del diseño del instrumento óptico se pueden utilizar más de un tipo de lámpara para las diferentes regiones del espectro electromagnético, ver **Tabla 1**.

Tabla 1. Lámparas y regiones espectrales donde emiten [1].

Regiones espectrales		
UV (100-300 nm)	Vis (300-700 nm)	IR (700-1100 nm)
Lámpara de H ₂ o D ₂	Lámpara incandescente con filamento de tungsteno	
Lámpara de arco de Xe (150-1100nm)		

2. Monocromador

Para inducir los procesos de luminiscencia (absorción, excitación y fluorescencia) ya sea usando lámparas o láseres como fuentes de bombeo, se requiere de la selección de regiones espectrales de registro así como del aislamiento de longitudes de onda específicas. El monocromador es un sistema dispersivo diseñado para el aislamiento y control de la radiación que opera mediante un sistema óptico compuesto por una rendija de entrada y otra de salida, un arreglo de espejos cóncavos, planos etc., y la rejilla de difracción, ver **Figura 1**. La selección de una región espectral depende de la rejilla de difracción y del ancho de las rendijas de entrada y de salida [2]. Conforme disminuye la separación de apertura en las rendijas se torna más angosta la región espectral que se desea aislar aumentando con ello, la resolución espectral de registro. El mínimo intervalo espectral de registro del monocromador es denominado paso de banda y define la precisión (mínima escala) de este dispositivo en unidades de longitud de onda (nm) o de energía (cm^{-1}).

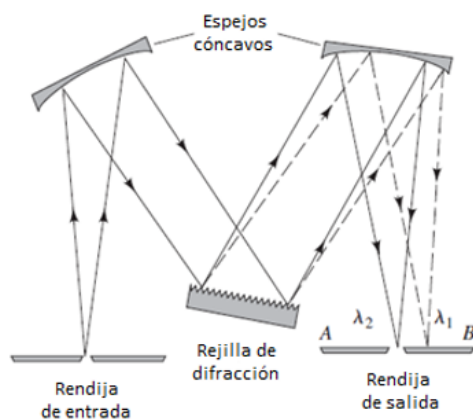


Figura 1. Componentes básicos de un monocromador tipo Czerny-Turner [2].

Los componentes básicos del monocromador son:

Las rendijas o ranuras de entrada y de salida de radiación son dispositivos que cuentan con una apertura por donde pasa la luz causando que la dirección del frente de onda se curve en sus bordes generando interferencia constructiva y destructiva. Mediante el ajuste del ancho de la rendija de entrada se aísla la región espectral de la radiación emitida por la fuente de interés. Mientras que el ajuste de la apertura de la rendija de salida define la precisión del registro llamado el paso de banda [2]. Los espejos son superficies altamente reflectantes, utilizados para desviar un haz de luz de su trayectoria original y direccionar el ancho espectral en alguna orientación preferente [3], ver **Figura 1**.

La rejilla de difracción es una superficie altamente pulida con una extensión que va de 3 a 30 cm de longitud para la región Vis-UV [2], la cual que consiste de un gran número de hendiduras o líneas paralelas regladas a intervalos constantes desde 300 a 2000 líneas/mm. La rejilla de difracción permite una mayor precisión en el aislamiento del intervalo espectral deseado porque genera una dispersión más fina de la radiación, es decir, la rejilla de difracción es un dispositivo que brinda alta selectividad de la radiación. Al girar la rejilla de difracción, la región espectral de interés de la radiación es dirigida hacia la rendija de salida como se muestra en la **Figura 1**.

En particular, el espectrofotómetro de doble haz tiene un rango espectral de 190 a 4000 nm y utiliza un monocromador tipo Czerny-Turner con rejilla holográfica de 1200 líneas/mm. De modo que la rejilla tiene un buen acabado en forma y dimensiones de las líneas lo que proporciona espectros de buena calidad sin radiación fantasma o imagen doble [2]. En cambio, el espectrofluorímetro [4] presenta un rango espectral de 150 a 1500 nm y cuenta con dos monocromadores tipo Czerny-Turner, uno de excitación y otro de emisión. Cada monocromador muestra en su interior doble rejilla de difracción de 1200 líneas/mm, por lo que lo llaman doble Czerny-Turner. Las rejillas de difracción comparten una rendija intermedia además de las rendijas de entrada y de salida, ver **Figura 2**. El funcionamiento del monocromador tipo Czerny-Turner se ha explicado previamente, ver **Figura 1**.

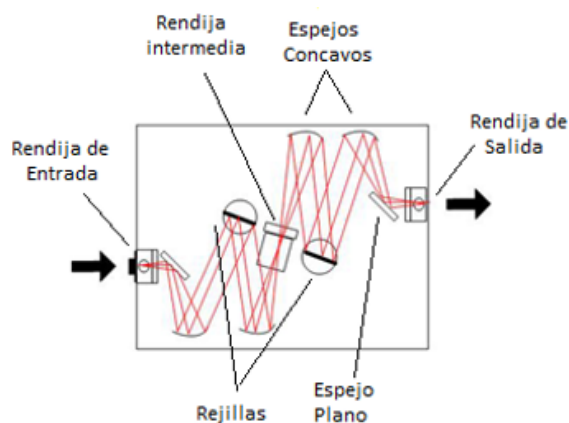


Figura 2. Monocromador doble Czerny-Turner. Imagen modificada de [5].

3. El compartimiento de muestras

El compartimiento de muestras no es parte del sistema dispersor, se provee sólo para insertar la muestra en el espectrofotómetro de doble haz y en el espectrofluorímetro para el registro de los espectros de luminiscencia. Si el sistema a analizar es una solución, el recipiente que lo contiene debe protegerse del calor de la lámpara para garantizar exclusivamente procesos radiativos por fotoexcitación. Para tal fin, a menudo se utilizan filtros que absorben la radiación infrarroja. Además, el recipiente de muestras debe estar hecho de un material transparente a la radiación de la región de captura (vidrio, cuarzo o sílice) para evitar señales no deseadas.

4. Sistema de detección

El sistema de detección convierte la energía radiante en una señal eléctrica mediante dispositivos conocidos como transductores de fotones. De manera característica, el espectrofotómetro de doble haz utiliza detectores de diodos de silicio, en donde la radiación choca formando huecos y electrones que producen una corriente eléctrica proporcional a la potencia de la energía entrante. En contra parte el espectrofluorímetro [4], así como el detector de estado sólido para espectroscopía láser, utilizan el tubo fotomultiplicador cuyo funcionamiento está basado en el efecto fotoeléctrico [6] sobre un material fotosensible. La sensibilidad de conversión de señal fotónica a electrónica en estos detectores es altamente eficiente en la región Vis-UV alcanzando un tiempo de reacción del orden de 10⁻⁹ segundos dependiendo de la composición del material fotosensible [2].

El tubo fotomultiplicador, ver **Figura 3**, cuenta con un sistema de electrodos los cuales mantienen una gran diferencia de potencial eléctrico. El funcionamiento del tubo fotomultiplicador consiste en acelerar a los electrones desprendidos del material fotosensible por efecto fotoeléctrico, hacia el electrodo positivo. Cuando se llega al punto de saturación de electrones reunidos en el electrodo positivo, un último electrón los libera durante la colisión formándose la corriente que genera la lectura. De esta manera se amplifica la señal eléctrica entre 10⁶ a 10⁷ electrones por cada fotón incidente.

En la espectroscopía luminiscente de iones de TR^{3+} , los detectores empleados son los detectores de estado sólido de germanio o selenio por su alta eficiencia en la captura de señales hacia el IR.

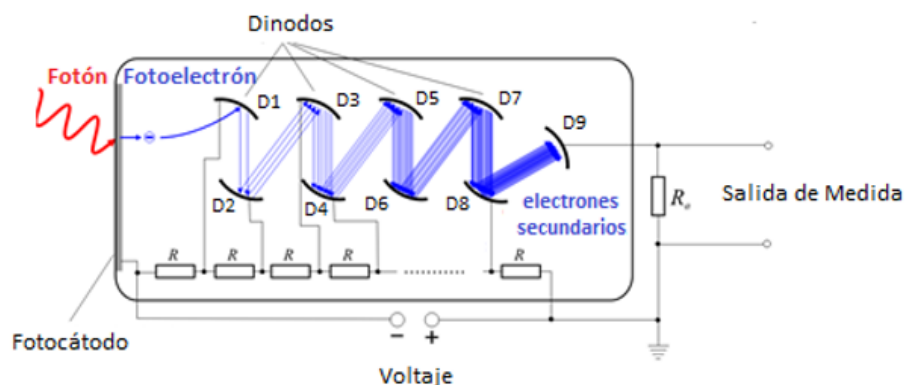


Figura 3. Representación de la operatividad de un tubo fotomultiplicador. Imagen modificada de [7].

5. Procesador de señales y sistema de lectura

El procesador de señales es un dispositivo electrónico que recibe y amplifica la señal eléctrica enviada por el sistema de detección; puede cambiar esta señal de corriente directa a alterna y modificar la fase. Finalmente, la señal llega a un dispositivo que despliega la información como pueden ser medidores digitales, registradores, pantallas de computadora, entre otros.

En espectroscopía láser, ver **Figura 5** de la sección 5.3.3, se usa el sistema lock-in para el procesamiento de señales que permita la lectura digital de los procesos radiativos. Operativamente, el sistema lock-in es un oscilador digital que filtra ruidos que acompañan a las señales detectadas. En particular, cuando es conectado a un cortador de haz (chopper), el sistema lock-in ajusta la fase de la radiación que sale del fotomultiplicador con la fase de la radiación de la fuente que incide en el material para asegurar interferencia constructiva. De esta manera, el sistema lock-in regula la amplitud de la radiación que sale del tubo fotomultiplicador integrado en el detector de estado sólido de germanio o selenio.

Por su parte, el cortador de haz es un dispositivo electromecánico que genera un perfil senoidal o cosenoidal de la radiación para el control de fase y amplitud de la señal. En espectroscopía láser, el cortador de haz permite sincronizar la fase de la señal de bombeo con la señal de salida del detector conectado con el amplificador de señal lock-in.

Bibliografía

- [1] Rouessac, F. y Rouessac, A. (1994) Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques. 2^a edición, John Wiley & Sons. USA.
- [2] Skoog, D.A., Holler, F.J. y Crouch, S.R. (2008) Principios de Análisis Instrumental. Cengage Learning. México, DF.
- [3] Hecht, E. (2000) Óptica. 3^a edición, Addison Wesley Iberoamericana. España.
- [4] Fluorolog®-3 with FluorEssence Operation Manual, Horiba Instruments Incorporated (2014) USA.
- [5] https://www.horiba.com/en_en/products/detail/action/show/Product/spectroscopy-solutions-double-monochromator-gemini-180-1589/
- [6] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. y Laloë, F. (1991) Vol.1: Quantum Mechanics. John Wiley & Sons. USA.
- [7] https://es.wikipedia.org/wiki/Fotomultiplicador#/media/File:Photomultiplier_schema_de.png

Anexo III

Ajuste Judd – Ofelt

El presente anexo describe brevemente el ajuste JO por medio del método de mínimos cuadrados [1] entre los elementos de matriz doblemente reducidos $|\langle f^N J || U_t || f^N J' \rangle|^2$ del operador tensorial de rango t y las intensidades experimentales (S_{exp}) de todas las transiciones de absorción de los iones de TR^{3+} observadas. En el presente trabajo se tomaron los valores de los $|\langle f^N J || U_t || f^N J' \rangle|^2$ reportados por Kaminskii [2] para los iones de Nd^{3+} . Los elementos de matriz asociados al operador tensorial unitario U_t para una transición DE deben de atender a la regla de selección $t \leq 2l$ con $l = 1, 2, 3$ para estados $4f$. De esta manera se forma un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas que se puede resolver por el método de Kramer, obteniéndose los parámetros espectroscópicos JO: Ω_t , con $t = 2, 4$ y 6 . Una vez determinados los parámetros JO, pueden calcularse las intensidades por DE (S_{cal}).

La expresión para calcular la intensidad por DE de acuerdo a la Metodología JO, ver sección 3.4.1, es:

$$S_{cal} = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle f^N J || U_t || f^N J' \rangle|^2 = e^2 (\Omega_2 U_2^2 + \Omega_4 U_4^2 + \Omega_6 U_6^2) = cte.....(1)$$

donde $\langle f^N J |$ es el estado inicial y $\langle f^N J' |$ el estado final de la transición.

Y la expresión para las intensidades experimentales es:

$$S_{exp_i} = \frac{3hc}{8\pi^3 e^2 N \lambda} (2J + 1) \chi_{DE} \int \alpha(\lambda) d\lambda.....(2)$$

La ecuación (2) puede definir una relación lineal con variaciones que son posibles de ajustar si se le considera como una función polinomial:

$$Y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n \dots\dots(3)$$

donde a_1, a_2, \dots, a_n son constantes y n es el grado del polinomio.

Sustituyendo en la relación (3), los parámetros de intensidad Ω_2, Ω_4 y Ω_6 , éstos pueden ser determinados, al considerarlos como variables:

$$Y = a_2\Omega^2 + a_4\Omega^4 + a_6\Omega^6 \dots\dots(4)$$

Por lo que a_2, a_4 y a_6 corresponden a los coeficientes de los parámetros Ω_t , donde $n = 6$ es el grado del polinomio.

Las desviaciones δ_{y_i} , con $i = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, de un punto de ordenada y_i con respecto a la ordenada de la recta Y , definida por (4), es obtenida con la siguiente ecuación:

$$\delta_{y_i} = y_i - Y = y_i - a_0 + a_1x_i + a_2x_i^2 + \dots + a_nx_i^n \dots\dots(5)$$

donde el número de parejas para cada evento i es $N = \sum_{i=1}^N (y_i, x_i)$.

Si $N = 3$, entonces $Y \rightarrow S_{cal_i}$ son las ordenadas de la recta de valores esperados por la Teoría JO, entonces $x_i \rightarrow \Omega_t$ son valores desconocidos y $a_i \rightarrow U_t^2$ son valores que se encuentran en tablas de Kaminskii [2]. Así mismo $y_i \rightarrow S_{exp_i}$ son los datos experimentales individuales, por lo que la relación equivalente a la expresión (5) es:

$$\delta_{y_i} = S_{exp_i} - S_{cal_i} = S_{exp_i} - \Omega_2(U_2^2)_i - \Omega_4(U_4^2)_i - \Omega_6(U_6^2)_i \dots\dots(6)$$

elevando al cuadrado la ecuación (6):

$$\delta_{y_i}^2 = (S_{exp_i} - \Omega_2(U_2^2)_i - \Omega_4(U_4^2)_i - \Omega_6(U_6^2)_i)^2 \dots\dots(7)$$

La suma de los cuadrados de las variaciones de los cuadrados de todas las desviaciones δ_{y_i} de los datos calculados S_{cal_i} y los experimentales S_{exp_i} es:

$$\Delta = \sum_{i=1}^N [\delta_{y_i}]^2 = \sum_{i=1}^N [S_{exp_i} - \Omega_2(U_2^2)_i - \Omega_4(U_4^2)_i - \Omega_6(U_6^2)_i]^2 \dots\dots(8)$$

Se sabe que la suma de los cuadrados de las desviaciones, ecuación (8), es mínima cuando Y toma un valor Y_0 de manera que la derivada con respecto a Y de esa suma es igual a cero [1].

$$\left(\frac{d \left[\sum_{i=1}^N [\delta_{y_i}]^2 \right]}{dY} \right)_{Y=Y_0} = 0 \dots \dots (9)$$

con

$$Y = \Omega_2(U_2^2)_i + \Omega_4(U_4^2)_i + \Omega_6(U_6^2)_i \dots \dots (10)$$

debido a que los valores de $(U_2^2)_i$, $(U_4^2)_i$ y $(U_6^2)_i$ son constantes solo consideramos Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 como parámetros a determinar. Por tanto:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta}{\partial \Omega_2} &= \sum_{i=1}^N (-S_{exp_i}(U_2^2)_i + \Omega_2(U_2^4)_i + \Omega_4(U_2^2)_i(U_4^2)_i + \Omega_6(U_2^2)_i(U_6^2)_i) = 0 \\ \frac{\partial \Delta}{\partial \Omega_4} &= \sum_{i=1}^N (-S_{exp_i}(U_4^2)_i + \Omega_2(U_2^2)_i(U_4^2)_i + \Omega_4(U_4^4)_i + \Omega_6(U_4^2)_i(U_6^2)_i) = 0 \\ \frac{\partial \Delta}{\partial \Omega_6} &= \sum_{i=1}^N (-S_{exp_i}(U_6^2)_i + \Omega_2(U_2^2)_i(U_6^2)_i + \Omega_4(U_4^2)_i(U_6^2)_i + \Omega_6(U_6^4)_i) = 0 \end{aligned}$$

\dots \dots (11)

Ahora tenemos un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 susceptible de resolverse por el método de Kramer:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \Omega_2(U_2^4)_i + \sum_{i=1}^N \Omega_4(U_2^2)_i(U_4^2)_i + \sum_{i=1}^N \Omega_6(U_2^2)_i(U_6^2)_i &= \sum_{i=1}^N S_{exp_i}(U_2^2)_i \\ \sum_{i=1}^N \Omega_2(U_2^2)_i(U_4^2)_i + \sum_{i=1}^N \Omega_4(U_4^4)_i + \sum_{i=1}^N \Omega_6(U_4^2)_i(U_6^2)_i &= \sum_{i=1}^N S_{exp_i}(U_4^2)_i \\ \sum_{i=1}^N \Omega_2(U_2^2)_i(U_6^2)_i + \sum_{i=1}^N \Omega_4(U_4^2)_i(U_6^2)_i + \sum_{i=1}^N \Omega_6(U_6^4)_i &= \sum_{i=1}^N S_{exp_i}(U_6^2)_i \end{aligned}$$

\dots \dots (12)

donde los términos a la derecha del signo igual son los términos constantes y las expresiones a su izquierda forman la matriz asociada al ajuste cuyo determinante es:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \sum_{i=1}^N (U_2^4)_i & \sum_{i=1}^N (U_2^2)_i (U_4^2)_i & \sum_{i=1}^N (U_2^2)_i (U_6^2)_i \\ \sum_{i=1}^N (U_2^2)_i (U_4^2)_i & \sum_{i=1}^N (U_4^4)_i & \sum_{i=1}^N (U_4^2)_i (U_6^2)_i \\ \sum_{i=1}^N (U_2^2)_i (U_6^2)_i & \sum_{i=1}^N (U_4^2)_i (U_6^2)_i & \sum_{i=1}^N (U_6^4)_i \end{vmatrix} \quad \dots\dots(13)$$

Finalmente, los valores de Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 se obtienen con las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \Omega_2 &= \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \sum_{i=1}^N S_{exp_i} (U_2^2)_i & \sum_{i=1}^N (U_2^2)_i (U_4^2)_i & \sum_{i=1}^N (U_2^2)_i (U_6^2)_i \\ \sum_{i=1}^N S_{exp_i} (U_4^2)_i & \sum_{i=1}^N (U_4^4)_i & \sum_{i=1}^N (U_4^2)_i (U_6^2)_i \\ \sum_{i=1}^N S_{exp_i} (U_6^2)_i & \sum_{i=1}^N (U_4^2)_i (U_6^2)_i & \sum_{i=1}^N (U_6^4)_i \end{vmatrix} \\ \Omega_4 &= \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \sum_{i=1}^N (U_2^4)_i & \sum_{i=1}^N S_{exp_i} (U_2^2)_i & \sum_{i=1}^N (U_2^2)_i (U_6^2)_i \\ \sum_{i=1}^N (U_2^2)_i (U_4^2)_i & \sum_{i=1}^N S_{exp_i} (U_4^2)_i & \sum_{i=1}^N (U_4^2)_i (U_6^2)_i \\ \sum_{i=1}^N (U_2^2)_i (U_6^2)_i & \sum_{i=1}^N S_{exp_i} (U_6^2)_i & \sum_{i=1}^N (U_6^4)_i \end{vmatrix} \\ \Omega_6 &= \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \sum_{i=1}^N (U_4^4)_i & \sum_{i=1}^N (U_2^2)_i (U_4^2)_i & \sum_{i=1}^N S_{exp_i} (U_2^2)_i \\ \sum_{i=1}^N (U_2^2)_i (U_4^2)_i & \sum_{i=1}^N (U_4^4)_i & \sum_{i=1}^N S_{exp_i} (U_4^2)_i \\ \sum_{i=1}^N (U_2^2)_i (U_6^2)_i & \sum_{i=1}^N (U_4^2)_i (U_6^2)_i & \sum_{i=1}^N S_{exp_i} (U_6^2)_i \end{vmatrix} \end{aligned} \quad \dots\dots(14)$$

La calidad del ajuste es evaluada por la raíz cuadrática media *rms* de las desviaciones [3]:

$$rms = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [\delta_{y_i}]^2}{No. de niveles - No. de parametros JO}}$$

No. de niveles es el número de bandas de absorción observadas y *No. de parametros JO* es el número de parámetros JO que son tres: Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 .

Para calcular el error experimental de los parámetros JO, nuevamente se construye un sistema de tres ecuaciones como se muestra en (12) pero en lugar de S_{exp_i} utilizamos el valor residual que es el valor absoluto de la diferencia de las intensidades: $|S_{exp_i} - S_{cal_i}|$.

El ajuste entre fuerzas del oscilador experimentales (f_{exp_i}) y calculadas (f_{cal_i}), así como el error experimental de los parámetros JO, se realiza de manera análoga.

Bibliografía

- [1] Oda, B. (1997) Introducción al análisis gráfico de datos experimentales. Las prensas de ciencias, serie propedéutica. México.
- [2] Kaminskii, A.A. (1996) Intensity of radiative transitions of Ln³⁺ activators in insulating laser crystals. USA.
- [3] Amin, J., Dussardier, B., Schweizer, T. y Hempstead, M. Spectroscopic analysis of Er^{3+} transitions in lithium niobate, Elsevier, Journal of luminescence 69 (1996) 17 – 26.